目　录

第四章　量子统计

第一章　碰撞数假设[①②]

§1. 初等气体分子运动论的概念

令 $f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}^3v$ 是每立方厘米中速度在 d^3v 内的分子数．并令 $n=\int f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}$ 是每立方厘米中的分子数．函数 $f(\boldsymbol{v})$ 还可能与 $\boldsymbol{x}$ 有关．于是，我们有

$$\iint f(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x})\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}=\int n(\boldsymbol{x})\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}=N,$$

式中 N 是分子总数．

压强张量定义为

$$p_{ik}=m\int v_iv_kf\mathrm{d}^3\boldsymbol{v},\quad p_{ik}=p_{ki}=nm\overline{v_iv_k},$$

式中 m 是分子的质量．平均速度定义为

$$c_i\equiv\bar{v}_i=\frac{1}{n}\int v_if\mathrm{d}^3\boldsymbol{v},$$

$$\boldsymbol{c}=\overline{\boldsymbol{v}}=\frac{1}{n}\int \boldsymbol{v}f\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}.$$

如果有分子的流动，$\boldsymbol{c}\neq0$，我们定义

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{c}.$$

于是，严格地讲，压强张量定义为

$$p_{ik}=nm\cdot\overline{u_iu_k}=m\int u_iu_kf(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{c})\mathrm{d}^3\boldsymbol{u}.$$

---

① 英译本直接用的德文"stosszahlansatz"．——中译者注

② "stosszahlansatz"是一个关于计算气体分子间碰撞次数的假设．

由于 $\bar{\boldsymbol{u}}=0$, 我们有

$$\overline{v_i v_k}=c_i c_k+\overline{u_i u_k}.$$

例: 考虑一均匀且各向同性的速度分布:

$$c_i=0,\ f(\boldsymbol{v})=F(v),\ v=|\boldsymbol{v}|,$$

$$p_{ik}=p\delta_{ik},\ p=nm\overline{v_1^2}=nm\overline{v_2^2}=nm\overline{v_3^2}.$$

于是,

$$p=\frac{1}{3}nm\overline{v^2}.$$

由这个方程可得出理想气体定律. 由于 $\frac{1}{2}nm\overline{v^2}=U=$ 每立方厘米分子的平均动能, 方程可以改写成

$$p=\frac{2}{3}U.$$

§2. 碰撞定律

我们考虑分别以速度 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{V}$ 运动的两个质量 m 和 M 之间的碰撞. 定义相对速度

$$\boldsymbol{w}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V}$$

和质心速度

$$\boldsymbol{U}=\frac{m\boldsymbol{v}+M\boldsymbol{V}}{m+M}.$$

解出 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{V}$, 得到

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{v}&=\boldsymbol{U}+\frac{M}{M+m}\boldsymbol{w}\\ \boldsymbol{V}&=\boldsymbol{U}-\frac{m}{M+m}\boldsymbol{w}\end{aligned}\right\}. \qquad [2.1]$$

这些方程连同动能定义 $E_{动}=\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}MV^2$, 给出

$$E_{动}=\frac{m+M}{2}U^2+\frac{1}{2}\frac{mM}{M+m}w^2. \qquad [2.2]$$

如果用撇表示碰撞后的量，则动量和能量守恒定律可写成

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{P}'=\boldsymbol{P}\longrightarrow \boldsymbol{U}'=\boldsymbol{U}\\&E'_{动}=E_{动}\end{aligned}\right\}. \qquad [2.3]$$

将 $\boldsymbol{U}'=\boldsymbol{U}$ 代入 $E'_{动}=E_{动}$，得

$$\boldsymbol{w}'^2=\boldsymbol{w}^2,\quad |\boldsymbol{w}'|=|\boldsymbol{w}|. \qquad [2.4]$$

守恒定律还不足以确定碰撞后的变量. 仍然缺少的两部分数据可借助于特殊模型来决定.

a. **弹性球模型**

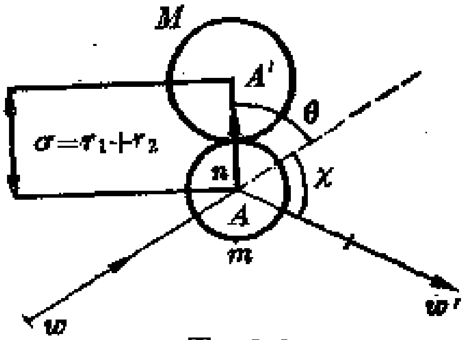


图 2.1

我们把分子理想化，将它们当成刚性的弹性球. 用碰撞时由 m 中心指向 M 中心的单位矢量 $\boldsymbol{n}$ 来规定碰撞，于是有

$$\boldsymbol{w}'_n=-\boldsymbol{w}_n,\quad \boldsymbol{w}'_{\perp n}=\boldsymbol{w}_{\perp n}. \qquad [2.5]$$

可以引进两个角以代替 $\boldsymbol{n}$：$\theta=\boldsymbol{w}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 间的夹角，$e=$由 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{n}$ 所决定的平面与一个包含 $\boldsymbol{w}$ 的固定平面之间的夹角. 于是，散射角 $\chi=\pi-2\theta$. 如果我们稍微改变一下初始条件，以使 $\boldsymbol{U}$ 包含于 d^3U 中，$\boldsymbol{w}$ 包含于 d^3w 中，那么 $\boldsymbol{U}'$ 将包含于 d^3U' 中，而 $\boldsymbol{w}'$ 将包含于 d^3w' 中. 微分的关系为

$$d^3U=d^3U' \qquad (由方程[2.3])$$

$$d^3w=d^3w' \qquad (由方程[2.5]).$$

因此，

$$d^3w\,d^3U=d^3w'\,d^3U'. \qquad [2.6]$$

此外，由于方程[2.1]，我们有

$$\frac{\partial(\boldsymbol{u},\boldsymbol{w})}{\partial(\boldsymbol{V},\boldsymbol{v})}=\prod_{i=1}^{3}\frac{\partial(U_i,w_i)}{\partial(V_i,v_i)}=1\times1\times1=1. \qquad [2.7]$$

利用方程[2.6]和[2.7]，我们得到

$$d^3V\,d^3v=d^3V'\,d^3v'. \qquad [2.8]$$

如果允许 $\boldsymbol{n}$ 在立体角 $d^2\lambda=\sin\theta d\theta d\varepsilon$ 内变动，于是由于没有$d^2\lambda'$，我们有

$$d^3V d^3v d^2\lambda = d^3V' d^3v' d^2\lambda. \qquad [2.9]$$

这就是以后要用到的一个碰撞不变量.

b. 一般有心力模型

假定分子是按照某种有心力的规律相互排斥的质点. 我们可以画一个类似于图 2.1 的图，其中沿 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{w}'$ 的直线不是质心的轨道，而是轨道的渐近线.

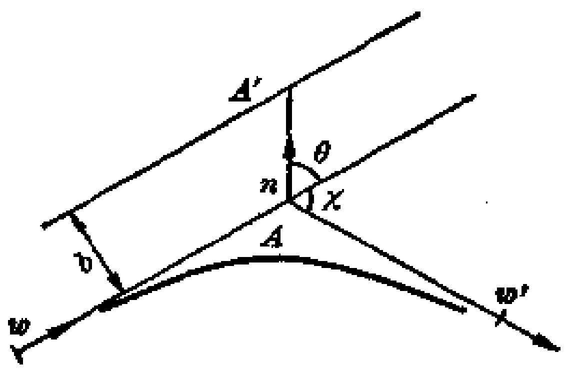


图 2.2

于是，可以在轨道平面内引入平行于 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{w}'$ 间夹角平分线的单位矢量 $\boldsymbol{n}$，而其方向是由 m 指向 M. 我们还可以引入碰撞参量 b，散射角 $\chi=\chi(|\boldsymbol{w}|,b)$，和轨道平面角 ε. 如图 2.1，我们定义 σ 为 $\sigma=b/\sin\theta$，式中 $\theta=(\pi-\chi)/2$. 于是方程[2.5]仍然成立；因此，方程[2.6]，[2.8]和[2.9]也成立，而在这种情形，$d^3v d^3V$ 同样是碰撞不变量.

我们引入两个附加概念：**逆碰撞**(inverse collision)和**反碰撞**(opposite collision). 它们由下表中的参量来表述.

原碰撞	逆碰撞	反碰撞	
$\boldsymbol{v}, \boldsymbol{V}; \theta, \varepsilon$	$-\boldsymbol{v}', -\boldsymbol{V}'; \theta, \varepsilon$	$\boldsymbol{v}', \boldsymbol{V}'; \theta, \pi+\varepsilon$	碰撞前
$\boldsymbol{U}, \boldsymbol{w}; \boldsymbol{n}$	$-\boldsymbol{U}', -\boldsymbol{w}'; \boldsymbol{n}$	$\boldsymbol{U}', \boldsymbol{w}'; -\boldsymbol{n}$	

$$\left\{\begin{matrix} \boldsymbol{v}', \boldsymbol{V}' & -\boldsymbol{v}, -\boldsymbol{V} & \boldsymbol{v}, \boldsymbol{V} \\ \boldsymbol{U}', \boldsymbol{w}' & -\boldsymbol{U}, -\boldsymbol{w} & \boldsymbol{U}, \boldsymbol{w} \end{matrix}\right\}\text{碰撞后}$$

§3. 碰撞引起的分布函数的变化

假定有两种类型的分子：第 1 种用 f 和 $\boldsymbol{v}$ 描述，第 2 种用 F 和 $\boldsymbol{V}$ 描述. 在 d^3v 中第 1 种分子数的减少是由 a) 同第 2 种分子的碰撞和 b) 同第 1 种分子的碰撞所引起的. 速度在 d^3V 中的第 2 种分子和速度在 d^3v 中的第 1 种分子之间每秒钟的碰撞数，用 b 和 ε 来表征为

$$wb\,db\,d\varepsilon f(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})d^3v\,d^3V$$

（见图 3.1）. 这意味着在 d^3v 中第 1 种分子数的（负的）变化率为：

$$d^3v\frac{\partial f}{\partial t}=-\iiint d^3V\,db\,d\varepsilon\, wbf(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})d^3v.$$

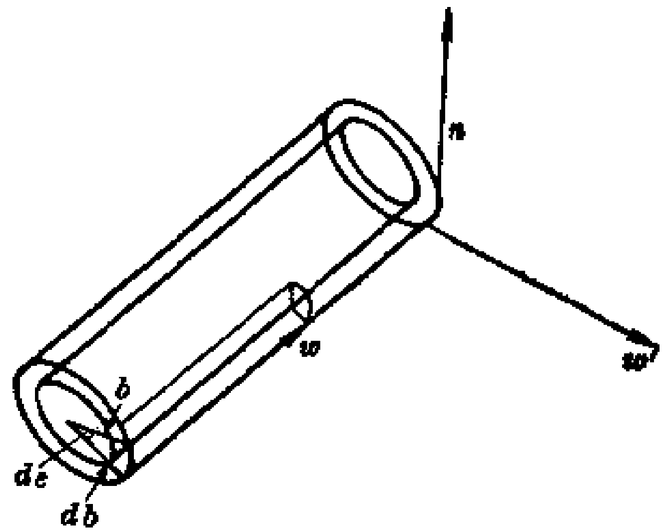


图 3.1

因同类分子（第 1 种）之间的碰撞而使 d^3v 中分子数减少的变化率是

$$d^3v\frac{\partial f}{\partial t}=-\iiint d^3V\,db\,d\varepsilon\, wbf(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})d^3v.$$

同样，由于碰撞，在 d^3v 中分子数的增加为

$$d^3v\frac{\partial f}{\partial t}=+\iiint d^3V'dbd\varepsilon wbf(v')F(V')d^3v'$$

$$=+\iiint d^3V'dbd\varepsilon wbf(v')f(V')d^3v'.$$

在此式中，已知量是 v 和 V 而不是 v' 和 V'. 更确切地应写成

$$v'=v'(v,V,b,\varepsilon) \quad 和 \quad V'=V'(v,V,b,\varepsilon).$$

应用方程[2.8]得到

$$-\frac{\partial f}{\partial t}=\iiint wbdbd\varepsilon d^3V[f(v)F(V)-f(v')F(V')]$$

$$+\iiint wbdbd\varepsilon d^3V[f(v)f(V)-f(v')f(V')].$$

碰撞参量是 θ 和 w 的函数，$b=b(\theta,w)$. 所以，

$$bdbd\varepsilon=b\left(\frac{\partial b}{\partial\theta}\right)_w d\theta d\varepsilon=Qd^2\lambda,$$

式中

$$Q=b\left(\frac{\partial b}{\partial\theta}\right)_w\frac{1}{\sin\theta}.$$

对于刚性球，$Q=\sigma^2\cos\theta$.（在下文中，对 M-M 碰撞用 Q，对 $M-m$ 碰撞用 $\bar{Q}$，对 $m-m$ 碰撞用 q.）

最后，我们有

$$-\frac{\partial f(v)}{\partial t}=\iint w\bar{Q}d^2\lambda d^3V[f(v)F(V)-f(v')F(V')]$$

$$+\iint wqd^2\lambda d^3V[f(v)f(V)-f(v')f(V')],$$

和

$$-\frac{\partial F(V)}{\partial t}=\iint w\bar{Q}d^2\lambda d^3v[f(v)F(V)-f(v')F(V')]$$

$$+\iint wQd^2\lambda d^3v[F(v)F(V)-F(v')F(V')].$$

注：在导出这一方程中，除有心力的假定外，我们还引入了一个基本假说；这个假说称为“碰撞数假设”我们曾假定在圆柱形体积元 $b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varepsilon$ 中分子的密度和其余气体中的密度是一样的．可是，因有密度涨落，$\partial f/\partial t$ 和 $\partial F/\partial t$ 也将有涨落．由于忽略了这些涨落，我们实际上未曾计算 $\partial f/\partial t$；而是计算了 $\overline{\Delta f/\Delta t}$．这一片面的平均也表示我们的公式选择了一个特定的时间范围，这和推导中引用过的定律不同．

§4. 稳定分布

情况 1. 分布函数与位置无关

我们定义玻耳兹曼 H 函数

$$H_B \equiv \int f\ln f\mathrm{d}^3v + \int F\ln F\mathrm{d}^3V, \qquad [4.1]$$

和一相关函数

$$H \equiv \int f(\ln f - 1)\mathrm{d}^3v + \int F(\ln F - 1)\mathrm{d}^3V = H_B - n_m - n_M. \qquad [4.2]$$

由于分子数守恒，得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H_B}{\mathrm{d}t} = \int \ln f\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}^3v + \int \ln F\frac{\partial F}{\partial t}\mathrm{d}^3V$$

$$= -\iiint w\bar{Q}\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln f(v) + \ln F(V)] \times [f(v)F(V) - f(v')F(V')]$$

$$-\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln f(v)][f(v)f(V) - f(v')f(V')]$$

$$-\iiint wQ\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln F(\boldsymbol{V})][F(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})-F(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}')].$$

我们有

(*a*)
$$\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln f(\boldsymbol{v})]f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})$$
$$=\frac{1}{2}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln f(\boldsymbol{v})+\ln f(\boldsymbol{V})]f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})$$
$$=\frac{1}{2}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]\}f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V}).$$

(*b*) 由于分子是全同的，因此交换 $\boldsymbol{v}$ 与 $\boldsymbol{V}$ 也就交换了 $\boldsymbol{v}'$ 和 $\boldsymbol{V}'$:

$$\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V[\ln f(\boldsymbol{v})]f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')$$
$$=\frac{1}{2}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]\}f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}').$$

(*c*) 用这些结果，例如，可得到 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ 式中的第二个积分，

$$-\frac{1}{2}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]\}\{f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})-f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')\}.$$

(*d*) 由于反碰撞的特性，这个积分还可写成

$$-\frac{1}{4}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]-\ln[f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')]\}\times\{f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})-f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')\}.$$

最后得到

$$-\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\iiint w\bar{Q}\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})]-\ln[f(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}')]\}\times\{f(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})-f(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}')\}$$
$$+\frac{1}{4}\iiint wq\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]-\ln[f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')]\}\times\{f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})-f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')\}$$

$$+\frac{1}{4}\iiint wQ\mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3V\{\ln[F(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})]-\ln[F(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}')]\}$$

$$\times\{F(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})-F(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}')\}.$$

因为 $$(x-y)(\ln x-\ln y)>0,\ 对于\ x\neq y,$$
$$=0,\ 对于\ x=y,$$

所以我们得到玻耳兹曼H定理：

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\leqslant 0. \qquad [4.3]$$

我们是在求稳定条件，即求使 $\partial f/\partial t=0$ 和 $\partial F/\partial t=0$ 的分布 f 和 F. 由此有 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t=0$，它因此是稳定分布的必要条件. 由于 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t=0$，我们有

$$f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})=f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}') \qquad [4.4]$$

$$F(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})=F(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}') \qquad [4.5]$$

$$f(\boldsymbol{v})F(\boldsymbol{V})=f(\boldsymbol{v}')F(\boldsymbol{V}'). \qquad [4.6]$$

这些关系式必须对 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{V}$ 的值所容许的所有 $\boldsymbol{v}'$ 和 $\boldsymbol{V}'$都成立；就是说，这些关系式对所有满足下列能量和动量守恒定律的 $\boldsymbol{v}'$ 和$\boldsymbol{V}'$都成立：

$$\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}+m\boldsymbol{V}=m\boldsymbol{v}'+m\boldsymbol{V}'=\boldsymbol{p}', \qquad [4.7a]$$

$$\boldsymbol{P}=M\boldsymbol{v}+M\boldsymbol{V}=M\boldsymbol{v}'+M\boldsymbol{V}'=\boldsymbol{P}', \qquad [4.8a]$$

$$\overline{\boldsymbol{P}}=m\boldsymbol{v}+M\boldsymbol{V}=m\boldsymbol{v}'+M\boldsymbol{V}'=\overline{\boldsymbol{P}}', \qquad [4.9a]$$

$$e=\frac{m}{2}v^2+\frac{m}{2}V^2=\frac{m}{2}v'^2+\frac{m}{2}V'^2=e', \qquad [4.7b]$$

$$E=\frac{M}{2}v^2+\frac{M}{2}V^2=\frac{M}{2}v'^2+\frac{M}{2}V'^2=E', \qquad [4.8b]$$

$$\bar{E}=\frac{m}{2}v^2+\frac{M}{2}V^2=\frac{m}{2}v'^2+\frac{M}{2}V'^2=\bar{E}'. \qquad [4.9b]$$

可是，由此即有 $\partial f/\partial t=0$ 和 $\partial F/\partial t=0$；就是说，$\mathrm{d}H/\mathrm{d}t=0$ 也是稳定分布的充分条件. 若我们作代换

$$\ln f=\varphi \quad 和 \quad \ln F=\Phi,$$

则方程[4.4]—[4.6]变为

$$\varphi(\boldsymbol{v})+\varphi(\boldsymbol{V})=\varphi(\boldsymbol{v}')+\varphi(\boldsymbol{V}'), \qquad [4.4a]$$

$$\Phi(\boldsymbol{v})+\Phi(\boldsymbol{V})=\Phi(\boldsymbol{v}')+\Phi(\boldsymbol{V}'), \qquad [4.5a]$$

和

$$\varphi(\boldsymbol{v})+\Phi(\boldsymbol{V})=\varphi(\boldsymbol{v}')+\Phi(\boldsymbol{V}'), \qquad [4.6a]$$

并以方程[4.7a]—[4.9b]作为辅助条件.

如果用拉格朗日乘子处理问题, 我们得到

$$\left[\frac{\partial\varphi}{\partial\boldsymbol{v}}+\alpha' m\boldsymbol{v}+\boldsymbol{\beta}m\right]\cdot d\boldsymbol{v}+[\cdots]\cdot d\boldsymbol{V}=[\cdots]\cdot d\boldsymbol{v}'+[\cdots]\cdot d\boldsymbol{V}'. \qquad [4.4b]$$

每个括号中的量都必须等于零:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\boldsymbol{v}}+\alpha' m\boldsymbol{v}+\boldsymbol{\beta}m=0.$$

其解是

$$f=A'\exp\left[-\alpha'\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2-\boldsymbol{\beta}\cdot m\boldsymbol{v}\right].$$

如果定义 $\boldsymbol{c}=-\boldsymbol{\beta}/\alpha'$ 和 $\alpha' m/2=\alpha$, $A'\exp(\alpha c^2)=A$, 则

$$f=A\exp[-\alpha(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{c})^2].$$

这是一个叠加有恒定的分子流速 $\boldsymbol{c}$ 的麦克斯韦分布.

同样, 由方程[4.5a]得

$$F=\bar{A}'\exp\left[-a'\frac{1}{2}M\boldsymbol{V}^2-\boldsymbol{b}\cdot M\boldsymbol{V}\right].$$

因为, 由方程[4.6], fF 只能与 $\bar{E}$ 和 $\overline{\boldsymbol{P}}$ 有关, 由此得到 $a'=\alpha'$ 和 $\boldsymbol{b}=\boldsymbol{\beta}$, 这说明在两种情况下 $\boldsymbol{c}$ 是相同的. 因此, 两种气体相互不可能有相对运动. 于是, 由此可见, 最一般的与位置无关的稳定分布是麦克斯韦分布:

$$f=A\exp[-\alpha(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{c})^2],$$

$$F=\bar{A}\exp[-a(v-c)^2].$$

情况 2. f 与位置和外力影响的关系

这两个因素在 $\partial f/\partial t$ 的式中引起了附加项.

(a) 与位置的关系. 由

$$f(t+\mathrm{d}t, x, v)=f(t, x-v\mathrm{d}t, v)$$

得出

$$\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}t=-\frac{\partial f}{\partial x}\cdot v\mathrm{d}t.$$

于是, 分子运动对 f 的时间导数的贡献是

$$-\frac{\partial f}{\partial x}\cdot v.$$

(b) 外力的影响. 在这种情况

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=K;$$

因此

$$f(t+\mathrm{d}t, x, v)=f(t, x, v-\frac{K}{m}\mathrm{d}t).$$

于是, 对时间导数的贡献是

$$-\frac{\partial f}{\partial v}\cdot\frac{K}{m}.$$

用这些结果, 我们得到单一成分气体的分子运动论的完备的基本方程[A-1]①:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial f}{\partial x}\cdot v+\frac{\partial f}{\partial v}\cdot\frac{K}{m}$$
$$=\iint\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^2\lambda[f(v')f(V')-f(v)f(V)]wq.$$

这可直接推广到两种或更多种成分的气体.

---

① [A-1]—[A-8]的注释在附录中.

为了求得稳定分布，让我们假定 $\boldsymbol{K}$ 是一种保守力场:

$$\boldsymbol{K}=-\frac{\partial E_{势}}{\partial \boldsymbol{x}}.$$

根据分布是稳定的假定，得 $\partial f/\partial t=0$ 以及 f 因碰撞而引起的变化必须为零；就是说，基本方程的右边必须为零．所以，

(1) f 是一个带位置依赖常数的麦克斯韦分布，并且

(2) $$m\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}-\frac{\partial E_{势}}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}=0.$$

这个式子是满足的，如果 f 仅与 $E_{动}$ 和 $E_{势}$ 有关:

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}=\frac{\partial f}{\partial E}\frac{\partial E_{势}}{\partial \boldsymbol{x}},$$

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}=\frac{\partial f}{\partial E}m\boldsymbol{v};$$

因此，

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot m\boldsymbol{v}-\frac{\partial E_{势}}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}=0.$$

于是，如果我们在麦克斯韦分布中用 $E=E_{动}+E_{势}$ 代替 $E_{动}=\frac{1}{2}mv^2$，就得到稳定分布．所得分布称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布:

$$f(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x})=A'\exp\left[-\alpha'\left(\frac{m}{2}v^2+E_{势}(x)\right)\right].$$

关于严格推导这个公式的注释．　我们必须从广义 H 定理开始，其中与位置有关的 H 函数应对气体体积 G 积分:

$$\mathscr{H}=\int_G d^3xH(\boldsymbol{x})=\int_G d^3x\int_\infty d^3v(f\ln f-f),$$

$$\begin{aligned}\frac{d\mathscr{H}}{dt}&=\int_\infty d^3v\int_G d^3x\ln f\frac{\partial f}{\partial t}\\&=J-\int_\infty d^3v\int_G d^3x\ln f\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\boldsymbol{v}-\int_\infty d^3v\int_G d^3x\ln f\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\cdot\frac{\boldsymbol{K}}{m}\end{aligned}$$

$$= J - \int_{\infty} \mathrm{d}^3 v \int_{\Sigma} \mathrm{d}\sigma \cdot \boldsymbol{v}(f\ln f - f)$$

$$- \int_{G} \mathrm{d}^3 x \int_{\Omega} \mathrm{d}\boldsymbol{\omega} \cdot \frac{\boldsymbol{K}}{m}(f\ln f - f).$$

这里，$J \leqslant 0$，而 Σ 是 G 的边界．在 $\boldsymbol{v}$-空间中对无限大球面 Ω 的积分显然为零．

如果假定 Σ 由理想反射壁构成，或者对气体不加以限制，以致 Σ 可以放到无限远处，就可以使第二个积分为零．于是，

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{H}}{\mathrm{d}t} = J = \int_{G} \mathrm{d}^3 x \int \mathrm{d}^3 v \int \mathrm{d}^3 V \int \mathrm{d}^2 \lambda$$

$$\times [f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}') - f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})] q w \ln f \leqslant 0.$$

对于稳定分布，我们有 $\partial f / \partial t = 0$，它意味着 $\mathrm{d}\mathscr{H}/\mathrm{d}t = 0$．这也只有对于带有确定的辅助条件①的

$$f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}') = f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})$$

才是可能的．结果为

$$f = A\exp[-\alpha(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{c})^2],$$

式中 A, α 和 $\boldsymbol{c}$ 是 $\boldsymbol{x}$ 的函数．此式只有当[A-1]

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} \cdot \boldsymbol{v} + \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \cdot \frac{\boldsymbol{K}}{m} = \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = 0$$

时，即只有当 f 是分子运动方程的与时间无关的积分时，才满足基本方程和稳定分布的条件 $\partial f / \partial t = 0$．由此，我们可以得到下面最一般的分布函数[A-1]：

$$f = A\exp\left[-\alpha\left(\frac{2(E_{动} + E_{势})}{m} - 2\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{c}\right)\right].$$

这里，(1) α = 常量，A = 常量，

(2) $\boldsymbol{K}$ 必须有势 $E_{势}$，

(3) $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^0 + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{x}$ 相当于刚体的运动，因此速度矢量处处与等势面相切．

① 指[4.7a]—[4.9b]．——中译者注

§5. 输运现象

基本方程也提供了处理输运现象的正确根据.

a. 粘滞性

我们忽略外力:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\boldsymbol{v}$$

$$=\iint \mathrm{d}^3V\mathrm{d}^2\lambda wq[f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')-f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})].$$

压强张量

$$p_{ik}=\int mv_iv_kf\mathrm{d}^3v,$$

是要计算的. 作为例子,我们考虑两平板间的气体,一板固定,一板运动. 作为零级近似,可令

$$c_x(z)=C\frac{z}{d}\qquad (根据宏观理论);$$

于是,

$$f_0(\boldsymbol{v})=A\exp[-\alpha(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{c})^2]$$

$$=A\exp\left[-\alpha\left[\left(v_x-C\frac{z}{d}\right)^2+v_y^2+v_z^2\right]\right].$$

然而,这不是基本方程的解. 因为基本方程左边有$(\partial f/\partial z)v_z$这一项. 更进一步的近似可写成

$$f=f_0[1+u_xu_zB(u^2)+\cdots],$$

其中

$$u_x=v_x-C\frac{z}{d},\quad u_y=v_y,\quad u_z=v_z.$$

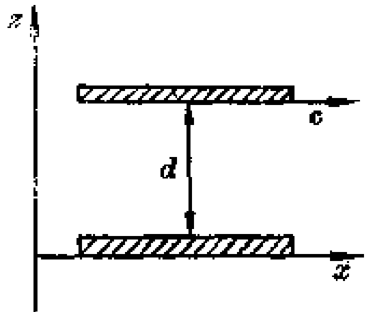


图 5.1

由基本方程得

$$-u_z\frac{\partial f}{\partial u_x}\frac{C}{d}=\iint \mathrm{d}^2\lambda\mathrm{d}^3Uwq\{f_0(u')f_0(U')[u'_xu'_zB(u'^2)$$

$$+U'_x U'_z B(U'^2)]-f_0(\boldsymbol{u})f_0(\boldsymbol{U})[u_x u_z B(u^2)$$
$$+U_x U_z B(U^2)]\}.$$

容易验证，由力的球对称性而引起的与速度方向的依存关系是同样地被满足的．剩下来的是一个关于 $B(u^2)$ 的复杂的积分方程(见 S. CHAPMAN and T. G. COWLING, *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*)．切胁强可用 $B(u^2)$ 算出：

$$p_{xz}=m\int u_x^2 u_z^2 f_0(\boldsymbol{u})B(u^2)\mathrm{d}^3 u.$$

无需计算，显然结果必定是

$$p_{xz}=-\eta\frac{C}{d}=-\eta\frac{\partial c_x}{\partial z}.$$

注：我们的近似使切胁强成为线性．利用平均自由程 l 的概念(当然，它隐含于积分方程中)，根据初等理论可以认为，只有当 l 小于容器的线度时，这种近似才是好的．如果这个条件不满足，就必须考虑高次项，从而导致与宏观理论的偏差．

b．热传导

解决热传导问题，可用更一般的表达式[A-1]

$$f(\boldsymbol{u})=f_0(\boldsymbol{u})\Big\{1+\sum_{i,k}\left(u_i u_k-\frac{1}{3}\delta_{ik}u^2\right)\frac{\partial c_i}{\partial x_k}B(u^2)$$
$$+\sum_k u_k\frac{\partial T}{\partial x_k}A(u^2)+\cdots\Big\},$$

式中 $T=m/(2k\alpha)$ 是温度，k 是玻耳兹曼常数．

现在我们将初等理论的结果与查普曼(Chapman)严格理论的结果进行比较．初等理论给出的粘滞系数是

$$\eta=\frac{\gamma}{\pi^{3/2}}\frac{\sqrt{mkT}}{\sigma^2},$$

式中 $\gamma\sim1$ 是一个未定的因子；热传导系数由 $\kappa=\delta\eta c_v$ 给出，其中 δ 是另一个大约为 1 的因子．用严格理论，我们得到

$$\eta=\frac{1}{\sigma^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}\times\frac{5}{16}\times 1.016,$$

这说明

$$\gamma=\frac{5.08}{16}\times\pi=0.998;$$

我们还得到

$$\kappa=2.522\times\eta c_v,$$

这意味着

$$\delta=2.522.$$

注意：(1)分子间力的规律的形式并不影响 η 与压强的无关，但却影响 η 与温度的依赖关系.

(2) 引入的唯一张量是迹为零的张量，即$u_iu_k-\frac{1}{3}\delta_{ik}u^2$，这个事实是力的球对称性的结果，并对球对称的速度分布导致压强张量为零的结论．换句话说，由于我们用张量计算，原则上可能的两个常数约化为一个：

$$p_{ik}=-\eta\left\{\left(\frac{\partial c_i}{\partial x_k}+\frac{\partial c_k}{\partial x_i}\right)-\frac{2}{3}\delta_{ik}\sum_l\frac{\partial c_l}{\partial x_l}\right\},$$

$$\sum_i p_{ii}=0.$$

§6. H定理的意义．温度

由§4有

$$\mathscr{H}=\iint d^3x d^3v(f\ln f-f)=\mathscr{H}_B-N.$$

我们现在特别研究麦克斯韦分布：

$$f=A\exp[-\alpha v^2],\quad \int f d^3v=A\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}=n,$$

使得

$$A=n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}},\qquad \overline{v_1^2}=\overline{v_2^2}=\overline{v_3^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}=\frac{1}{2\alpha}.$$

于是，

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=\iint d^3x d^3v f(\ln A-\alpha v^2-1)=N(\ln A-\alpha\overline{v^2}-1)\\&=N\left(\ln n+\frac{3}{2}\ln\alpha-\frac{3}{2}\ln\pi-\frac{5}{2}\right)\\&=N\left(\ln N-\ln V+\frac{3}{2}\ln\alpha-\frac{3}{2}\ln\pi-\frac{5}{2}\right).\end{aligned}$$

此外，

$$E=N\frac{m}{2}\overline{v^2}=N\frac{3m}{4\alpha},$$

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=N\left(-\ln V-\frac{3}{2}\ln E+\left[\ln N+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{3mN}{4\alpha}\right)-\frac{5}{2}\right]\right)\\&=N\left(-\ln V-\frac{3}{2}\ln E+\text{常量}\right).\end{aligned}$$

对于热力学熵 S，有

1. S 只确定到一相加常数，
2. $p=T(\partial S/\partial V)_E$，$1/T=(\partial S/\partial E)_V$.

对于一摩尔的理想气体，

$$S=C_v\ln E+R\ln V+\text{常量}.$$

另一方面，对于一摩尔的单原子气体，

$$\mathscr{H}=-\frac{3L}{2}\ln E-L\ln V+\text{常量},$$

式中，L=洛喜密特(Loschmidt)数[阿伏伽德罗(Avogadro)数]. 与 $R/L=k$ 比较，得

$$S=-k\mathscr{H}+\text{常量},$$

和$C_v=\frac{3}{2}R$，这证实了一个以前的结果(见§1末). 由此即有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V=\frac{1}{T}=-k\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial E}\right)_V=+\frac{3Lk}{2\bar{E}}=\frac{2\alpha k}{m},$$

式中

$$\alpha=\frac{m}{2kT}\qquad 或\qquad T=\frac{m}{2k\alpha}.$$

注：在热力学中，温度是原量(primary quantity)；由此，借助于一般的假定(头两个定律)，导出熵的概念．另一方面，在统计力学中，可定义具有熵特性的 $\mathscr{H}$ 函数；于是由 $\mathscr{H}$ 可把温度定义为副量(secondary quantity)，

$$\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial E}\right)_V=-\frac{1}{kT},$$

正如上面曾对单原子理想气体所作的那样．引用温度概念，$\mathscr{H}$ 可写成

$$-\mathscr{H}=N\left(\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln T+\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi k}{m}+\frac{5}{2}\right).$$

就能斯脱(Nernst)定理的意义上说，我们不必对这里出现的熵常数赋予更多的意义，因为在定义 $\mathscr{H}$ 时，其量纲并没有完全确定．的确，$f\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3x$ 是无量纲的，但 f 却不然，因此，$\iint f\ln f\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3x$ 只确定到一个相加的(与量纲相关)常数，而熵常数的不确定性保留着．这个问题只能在量子统计中解决．

§7. 理想气体的统计

我们将 $(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x})$-空间分成元胞，每个元胞具有恒定的体积 ω，并用指标 k 对它们编号；

$$N_k=\iint_k f\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3x$$

是第 k 个元胞的随时间变化的占有数．由于 N_k 不连续地变化，我

们只考虑有限的时间间隔 τ.

我们将全部 N_k 的集合称为气体的一个宏观态. 当然, 总是有

$$\sum_k N_k = N \quad 和 \quad \sum_k N_k e_k = E = 常量,$$

对于我们的单原子理想气体情况, $e_k = mv_k^2/2$.

气体的微观态定义为指明每个原子处在那个元胞内的那些数的一个集合:

s = 标记原子的数,

k_s = 原子 s 位于其中的那个元胞的标号,

(k_s) = 微观态.

我们有

$$\sum_{s=1}^{N} e_{k_s} = E.$$

宏观态唯一地由微观态确定, 虽然反过来是不正确的. 对于每一个宏观态有很多个微观态, 即和把 N 个元 (element) 排列成 N_1, N_2, …诸相同元的各组 (groups) 的方式一样多. 这个"多项式系数"是大家知道的:

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_k!\cdots} = \frac{N!}{\prod_k N_k!}.$$

玻耳兹曼的基本假说: 所有微观态是同等可几的.

讨论: 我们必须认为"几率"是事件的相对(后验的)出现次数; 但是在哪一种系综内呢? 可能性是:

1. 气体的时间系综, 是由气体的时间发展中各分立时刻构成的.

2. 统计系综, 是由同一时刻的很多气体构成的.

玻耳兹曼假定这两种系综给出相同的结果．时间系综是用力学方法确定的，而且可以预料，对于某些特殊的初态，这一假说肯定将不被满足．可是，这些异常初态的权重与其它初态相比必定是小到可以不计．

玻耳兹曼假说成立的必要条件是：除能量积分外不存在运动方程的二次积分；这是很清楚的．充分条件较不明显．

玻耳兹曼假说与吉布斯 (Gibbs) 的各态历经假说密切相关，后者在经典力学框架内显然是不能证明的．

如果我们承认玻耳兹曼假说，则得到宏观态(N_k)的相对几率是

$$W=\frac{N!}{\prod_k N_k!}.$$

对于 $N_k\gg1$，引用斯特令(Stirling)公式，得

$$\ln W=\ln N!-\sum_k N_k(\ln N_k-1).$$

***a*．与$\mathscr{H}$的关系**

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=\iint f(\ln f-1)\,\mathrm{d}^3v\,\mathrm{d}^3x\\&=\sum_k N_k\left(\ln\frac{N_k}{\omega}-1\right)\\&=\sum_k N_k(\ln N_k-1)-N\ln\omega.\end{aligned}$$

因此，

$$\ln W=\ln N!-\mathscr{H}-N\ln\omega.$$

第一项和第三项与分布无关；它们补偿$\mathscr{H}$的不同量纲．

***b*．最可几分布**

利用拉格朗日乘子，我们得到下面关于极值的结果：

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_k}-\alpha\varepsilon_k+\beta=0,\quad N_k=A\exp[-\alpha\varepsilon_k].$$

就是说，麦克斯韦-玻耳兹曼能量分布是最常见的宏观态.

c. 理想气体中的涨落理论

我们考虑麦克斯韦分布:

$$N_k^0=A\exp[-\alpha\varepsilon_k]$$

附近的状态，$N_k=N_k^0+\Delta_k$，$\sum_k \Delta_k=0$，$\sum_k \varepsilon_k\Delta_k=0$，

$$\ln W=\ln W_0+\sum_k\left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_k}\right)_0\Delta_k$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{k,l}\left(\frac{\partial^2\ln W}{\partial N_k\partial N_l}\right)_0\Delta_k\Delta_l+\cdots.$$

由于辅助条件，一次项为零；而二次项变为

$$\frac{\partial^2\ln W}{\partial N_k\partial N_l}=-\frac{1}{N_k}\delta_{k,l}.$$

于是，

$$\ln W=\ln W_0-\frac{1}{2}\sum_k\frac{1}{N_k^0}\Delta_k^2,\quad W=W_0\prod_k\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{\Delta_k^2}{N_k^0}\right].$$

我们能够得出下面的结论:

1. 麦克斯韦分布实际上代表 W 的一个极大值.
2. 密度涨落为

$$\overline{\Delta_k^2}=N_k^0.$$

d. H 定理的讨论

$\mathscr{H}$ 达到极小值后，它将不能无限期地保持这个值；而是要发生涨落，而且常常不是大的涨落．如果在 t 时刻发生一个大的涨落，那末在 $t+\tau$ 时刻发生一个甚至更大的涨落或在 $t-\tau$ 时已经发生过一个更大的涨落的情况都将是极为稀有的．由此，重又确立了时间对称性．我们用碰撞数假设所进行的计算不适用于单一

的气体；只适用于统计系综．就统计系综而论，对单一的气体，$\mathscr{H}$值必须是分立的，它由满足H定理的连续分布值来代替．可是，当我们从热力学角度观察不可逆性时，情况总是使得位置和速度的分布，以压倒一切的几率接近平衡分布，虽然微小的涨落还是不断地发生．

e．熵概念的推广

统计观点还使我们得以表述非平衡态熵的定义．对于1和2两个态，我们有

$$S_2-S_1=k\ln\frac{W_2}{W_1};$$

留下附加常数未定，我们得到

$$S=k\ln W.$$

由于是对数，并且因为独立态的几率是相乘的，因此保持了熵的相加性．

第二章　一般统计力学

下面，不再局限于研究理想气体．我们寻求一种普遍方案，用以从力学系统的力学结构导出该力学系统的热力学状态函数．

§8. 相空间和刘维定理

我们考察一个具有N个自由度的力学系统，它由下列正则形式的运动方程描述：

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},$$

$$\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

对于确定的初始值 q_i^0 和 p_i^0，这些方程的积分给出系统的时间展开，几何上表示成 $2N$ 维相空间中的一条曲线，相空间中的轨迹为

$$\left.\begin{aligned}q_i=q_i(q_k^0,p_k^0,t)\\ p_i=p_i(q_k^0,p_k^0,t)\end{aligned}\right\}\quad \text{以及}\quad \left\{\begin{aligned}q_i(q_k^0,p_k^0,0)=q_i^0\\ p_i(q_k^0,p_k^0,0)=p_i^0.\end{aligned}\right.$$

此外，由运动方程有

$$\dot{H}=\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H}{\partial t}+\sum_k\left\{\dot{q}_k\frac{\partial H}{\partial q_k}+\dot{p}_k\frac{\partial H}{\partial p_k}\right\}=\frac{\partial H}{\partial t}.$$

当H不显含时间时，则 $\partial H/\partial t=0$，于是

$$H(p,q)=E=\text{常量}.$$

这意味着，对于时间无关的 H，相空间中的轨迹完全位于能量超曲面上．由于相空间中的轨迹唯一地决定于微分方程和初始条件，因此两条轨迹决不能相交．

刘维定理

在相空间中，一个体积元的体积在时间进程中不变，如果它的每个点在相空间中描画出由运动方程所决定的轨迹的话；就是说

$$D(t, t_0)=\frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)}=1.$$

我们可分两步证明这个关系：

1. 首先证明

$$[\partial D(t, t_0)/\partial t]_{t=t_0}=0.$$

定义 $e=t-t_0$，可写出

$$D(t, t_0)=1+e\left[\frac{\partial D}{\partial t}(t, t_0)\right]_{t=t_0}+\cdots$$

$$=1+e\sum_i\left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i^0}+\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i^0}\right)_{t=t_0}+\cdots.$$

因此，

$$\left[\frac{\partial D(t, t_0)}{\partial t}\right]_{t=t_0}=\sum_i\left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i^0}+\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i^0}\right)_{t=t_0}$$

$$=\sum_i\left(-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i^0\partial q_i}+\frac{\partial^2 H}{\partial q_i^0\partial p_i}\right)_{t=t_0}$$

$$=\sum_i\left(-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i^0\partial q_i^0}+\frac{\partial^2 H}{\partial q_i^0\partial p_i^0}\right)=0.$$

2. 由雅可比行列式乘法定律，有

$$\frac{\partial D(t, t_0)}{\partial t}=\frac{\partial D(t, t_1)}{\partial t}D(t_1, t_0).$$

令 t_1 趋近 t，则得

$$\frac{\partial D(t, t_0)}{\partial t}=\left[\frac{\partial D(t, t_1)}{\partial t}\right]_{t_1=t}D(t, t_0).$$

因此

$$\frac{\partial D(t, t_0)}{\partial t}=0, \qquad D(t, t_0)=\text{常量}.$$

因为 $D(t_0, t_0)=1$, 我们便得到所要求的结果 $D(t, t_0)=1$。

§9. 微正则系综

我们考虑相空间中具有密度 $\rho(p,q;t)$的统计系综；就是说，在体积元 $\mathrm{d}^{2N}\Omega$ 中有 $\rho(p,q;t)\mathrm{d}^{2N}\Omega$ 个系综点．象在流体动力学中那样，令 $\partial/\partial t$ 表示在固定点取导数，而令 $\mathrm{D}/\mathrm{D}t$ 表示沿相空间中力学轨迹取导数：

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial}{\partial t}+\sum_k\left(\dot{q}_k\frac{\partial}{\partial q_k}+\dot{p}_k\frac{\partial}{\partial p_k}\right).$$

由定义，

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}(\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega)=0.$$

此外，根据刘维定理，

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\mathrm{d}^{2N}\Omega=0.$$

故

$$\frac{\mathrm{D}\rho}{\mathrm{D}t}=0,$$

它可以写成

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_k\left(\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k}+\dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\right)=0,$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}-\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\right)=0.$$

引用泊松括号，表述为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+[H,\rho]=0.$$

如果分布是稳定的，必然有 $\partial\rho/\partial t=0$，即

$$[H,\rho]=0.$$

这恰好是运动方程的积分与时间无关的条件. 因此, 稳定的密度分布只可能依存于运动方程的与时间无关的积分.

稳定分布的最简单的情况是当 ρ 只和能量有关: $\rho=\rho(E)$. 这显然是一种稳定分布, 而且, 正如确实不易证明那样, 它也是仅有的这样一种正规分布(即仅有的对 p 和 q 的依存关系不是太不连续的分布). 所以, 根据纯物理学的理由, 可以期望这种情况包括所有合理的密度.

特别有趣的是那些仅与能量有关, 并描述闭合系的密度:

$$\rho=\rho(E)=\begin{cases}\text{常量}, & E<H<E+\mathrm{d}E,\\ 0, & \text{在其它情况下}.\end{cases}$$

这样一种分布称为微正则分布. 对于这里所考虑的系统, 能量壳一般是一个闭合的或至少是有限的超曲面. 由于这个原因, 能量壳的体积是有限的:

$$\int_{E<H<E+\mathrm{d}E}\mathrm{d}^{2N}\Omega=\omega(E)\mathrm{d}E.$$

在这方面, 本质上有两种观点: 玻耳兹曼观点和吉布斯观点.

a. 玻耳兹曼观点

原则上, 考虑一个系统而不考虑统计系综就足够了. 宏观观测到的是形如

$$\bar{f}^t=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}f(p,q)\,\mathrm{d}t$$

的时间平均值. 这种观点除了极少数例外, 是以力学系统的初始条件不影响这些平均值的假定为基础. 除这样的时间平均值从未能算出来之外[A-2], 这种观点在物理学上是极令人满意的. 由于这个理由引入了各态历经假说. 各态历经假说表明, 除了与所有其它初始条件相比重要性小到可以不计的那些初始条件外, 对于

合理的函数 f, 时间平均与对微正则系综的统计平均是等同的.

各态历经假说可看成是玻耳兹曼基本假说(§7)的推广. 历史上,各态历经假说是这样一个假定,即相空间中的轨迹在时间进程中任意接近于相空间的每个点. 我们的假定较强. 作为例子,考虑在小区域 G 内 $f=1$, 而在 G 的外部 $f=0$ 的情况. 于是,我们发现

时间平均 = 系统在 G 中的住留时间分数,

系综平均 = G 的体积.

这意味着,系统在 G 中的住留时间分数与 G 的体积成正比. 这个说法超过了原始的各态历经假说.

用经典方法或许不能证明的各态历经假说,可以证明在量子理论中以极大的可能被满足.

b. 吉布斯观点

时间系综也好,系统的封闭性①也好,都不是主要的. 吉布斯简单地假定了在物理学上得到满意结果的正则系综. 尽管玻耳兹曼观点带来困难,但吉布斯的概念在物理上更不令人满意. 根据这个理由,我们将采取玻耳兹曼的观点.

任意量 $f(p,q)$ 对微正则系综的平均值是

$$\overline{f(p,q)}=\frac{\int_{\omega} f\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int_{\omega}\mathrm{d}^{2N}\Omega}=\frac{\int_{\omega} f\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\omega(E)\mathrm{d}E}.$$

在这个公式中, ω 意味着遍及能量壳

$$E<H<E+\mathrm{d}E$$

积分. 上述积分可借助于关系式

$$\int_{E<H<E+\mathrm{d}E} f\mathrm{d}^{2N}\Omega=\mathrm{d}E\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int_{\Omega(E)} f\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

① 英译本译为理论的完备性(the completeness of the theory). 德文原书为 die Abgeschlossenheit, 应指系统的封闭性. ——中译校注

进行变换. 这里 $\Omega(E)$是体积,

$$\Omega(E)=\int_{H<E}\mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

令 x_i 是 p_i 或 q_i 中的一个; 于是有

$$\overline{x_i\frac{\partial H}{\partial x_i}}=\frac{\int_\omega x_i(\partial H/\partial x_i)\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int_\omega \mathrm{d}^{2N}\Omega}$$

$$=\frac{\mathrm{d}E(\mathrm{d}/\mathrm{d}E)\int_{\Omega(E)}x_i(\partial H/\partial x_i)\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\omega(E)\mathrm{d}E}$$

$$=\frac{(\mathrm{d}/\mathrm{d}E)\int_{\Omega(E)}x_i(\partial H/\partial x_i)\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\omega(E)}.$$

因为 $\partial E/\partial x_i=0$, 有

$$\int_{\Omega(E)}x_i\frac{\partial H}{\partial x_i}\mathrm{d}^{2N}\Omega=-\int_{\Omega(E)}x_i\frac{\partial}{\partial x_i}(E-H)\mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

作一次分部积分, 得

$$-\int_{\Omega(E)}x_i\frac{\partial}{\partial x_i}(E-H)\,\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$=+\int_{\Omega(E)}(E-H)\,\mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

于是,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int_{\Omega(E)}x_i\frac{\partial H}{\partial x_i}\mathrm{d}^{2N}\Omega=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int_{\Omega(E)}(E-H)\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$=\int_{\Omega(E)}\mathrm{d}^{2N}\Omega+(E-H)|_{H=E}$$

$$=\Omega(E).$$

最后,

$$\overline{x_i\frac{\partial H}{\partial x_i}}=\frac{\Omega(E)}{\omega(E)}=\frac{\Omega(E)}{\Omega'(E)}=\frac{1}{(\mathrm{d}/\mathrm{d}E)\ln\Omega(E)}.$$

所以, 这个平均值是与 i 无关的. ∎

$$\Sigma = \ln \Omega = \frac{S}{k}$$

具有熵的特性(见下面 c.). 特别是

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}E}\right)_V \equiv \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{kT}.$$

因此,

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}} = \Theta.$$

推论 1: 令 $x_i = p_i$; 则

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{p_i \dot{q}_i}.$$

在通常情况下, 如果 H 是

$$H = E_{势}(q) + E_{动}(p, q),$$

式中
$$E_{动} = \sum_{i,k} a_{ik}(q) p_i p_k,$$

于是

$$\sum_i p_i \frac{\partial E_{动}}{\partial p_i} = \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2E_{动}.$$

这容许我们定义

$$\frac{1}{2} p_i \partial H / \partial p_i$$

为第 i 个自由度的动能. 由此, 得到能量均分定理:

每个自由度的平均动能是 $\frac{1}{2}kT$.

推论 2: 令 $x_i = q_i$; 则

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = -\overline{q_i \dot{p}_i} = -\overline{q_i K_i} = \Theta.$$

这是维里定理[A-3]:

$$-\overline{q_i K_i} = kT.$$

此外，我们可以得到对各态历经假说的某种支持．不难证明，下面的时间平均为零：

$$\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(p_i q_i)}^{t}=0.$$

并且，由上所述，对微正则系综的统计平均是

$$\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(p_i q_i)}=\overline{q_i\dot{p}_i+p_i\dot{q}_i}=-\overline{q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}}+\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=0.$$

若非如此，则各态历经假说就会严重地动摇．

注 1：与上面类似，如果我们计算 $i\neq k$ 的

$$\overline{x_k\frac{\partial H}{\partial x_i}},$$

则分部积分毫无贡献，我们就得到一般结果

$$\overline{x_k\frac{\partial H}{\partial x_i}}=\Theta\delta_{ik}.$$

注 2：我们只利用正则方程推导了刘维定理；以后再未使用过这些方程．可是，如果我们作出一个行列式为 1 的变换，刘维定理仍然正确．于是，若令

$$r_i=\sum_{k=1}^{N}\beta_{ik}(q)p_k,\quad 式中\quad |\beta_{ik}|=1,$$

则当以(r,q)代替(p,q)，我们的所有结果仍然是正确的．特别是，我们有

$$\overline{r_k\frac{\partial H}{\partial r_i}}=\Theta\delta_{ik}.$$

c．熵

我们考虑由两个能量上独立的子系(E_1,V_1)和(E_2,V_2)组成的系统(E,V)．于是，哈密顿量同样分离为：

$$H=H_1(x^{(1)})+H_2(x^{(2)}).$$

令 $W(E_1,V_1;E_2,V_2)$是系统 1 和系统 2 在相空间的能量壳上分别

对应于(E_1, V_1)和(E_2, V_2)的几率．则几率W与壳层体积的乘积成正比

$$W(E_1, V_1; E_2, V_2)\mathrm{d}E_1=\frac{\omega_1(E_1)\mathrm{d}E_1\omega_2(E_2)\mathrm{d}E_2}{\omega(E)\mathrm{d}E}$$

$$=\frac{\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)}{\omega(E)}\mathrm{d}E_1,$$

式中

$$E=E_1+E_2,$$

而分母保证了正确的归一化．对于固定的E，E_1的最可几值是由$\mathrm{d}W=0$决定的．同时，对于固定的E，$\mathrm{d}E_1=-\mathrm{d}E_2$．所以，

$$\omega_2\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}E_1}-\omega_1\frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}E_2}=0 \quad 或 \quad \frac{1}{\omega_1}\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}E_1}=\frac{1}{\omega_2}\frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}E_2}.$$

如果我们定义

$$\sigma_{1,2}\equiv\ln\omega_{1,2},$$

和

$$\frac{1}{\theta_{1,2}}\equiv\frac{\mathrm{d}\sigma_{1,2}}{\mathrm{d}E_{1,2}},$$

则

$$\theta_1=\theta_2.$$

即，θ具有温度的特性，σ具有熵的特性，因此我们有理由写出

$$k\sigma=S+常量$$

和

$$\theta=kT.$$

用于特殊情况，例如，理想气体，我们可以确定k是玻耳兹曼常数：

$$k=\frac{R}{L}.$$

注：起初，代替把k和玻耳兹曼常数等同起来，我们取$k\Sigma=S$和$\Theta=kT$．但可以证明这并不重要，因为

$$\Sigma-\sigma=O(\ln N)$$

而

$$\Theta-\theta=O\left(\frac{1}{N}\right).$$

§ 10. 正则系综

和前面一样，我们考虑由无相互作用的两部分所组成的系统 $1+2$:

$$H=H_1(p,q)+H_2(P,Q).$$

令“小系统”1 的自由度数比“大系统”$1+2$ 的自由度数小得多. 我们现在不管第二个系统的位置，求在相空间的体积元 $\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1$ 中发现小系统的几率. 令

$$\int_{E_2<H_2<E_2+\mathrm{d}E_2}\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2=\omega_2(E_2)\mathrm{d}E_2\text{①},$$

我们有

$$\mathrm{d}W=\frac{\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E_2)\mathrm{d}E_2}{\int\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E_2)\mathrm{d}E_2},$$

式中积分是对 $E_2=E-E_1$ 进行的($E_1<E$):

$$\mathrm{d}W=\frac{\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E-E_1)}{\int_{E_1<E}\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E-E_1)}$$

$$=\frac{\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E-E_1)/\omega_2(E)}{\int_{E_1<E}\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\omega_2(E-E_1)/\omega_2(E)}.$$

如果定义 $\omega_2(E)=\exp[\sigma_2(E)]$，上式可写成

$$\mathrm{d}W=\frac{\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\exp[\sigma_2(E-E_1)-\sigma_2(E)]}{\int_{E_1<E}\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\exp[\sigma_2(E-E_1)-\sigma_2(E)]}.$$

---

① 原书 $\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2$ 误为 $\mathrm{d}^{2N_2}\Omega$. ——中译者注

如果我们现在利用 $N_1 \ll N_2$ 的假定，则

$$\sigma_2(E-E_1)-\sigma_2(E)=-\alpha E_1[1+O(N_1/N_2)].$$

此处

$$\alpha \equiv \frac{\mathrm{d}\sigma_2(E)}{\mathrm{d}E}=\frac{1}{\theta}=\frac{1}{kT}.$$

这样一来，我们便得到这个小系统的分布．把E换写为H并去掉指标 1，有

$$\rho(p,q)=\frac{\exp[-\alpha H(p,q)]}{\int \exp[-\alpha H(p',q')]\mathrm{d}^{2N}\Omega'}.$$

这是**正则系综**的几率分布．于是，与大热库接触的系统相当于正则系综．

如果我们专门研究理想气体中的分子，我们便重新得到麦克斯韦-玻耳兹曼分布．

如果一个正则系统能分离成两部分，使得 $H=H_1+H_2$，则

$$\rho=\rho_1\rho_2,$$

这意味着子系统也是正则地分布的．这连同 $\rho=\rho(H)$，是正则分布的特征．

§ 11. 热力学状态函数

依照吉布斯把自由能F定义为

$$\exp[-\alpha F]=\int \exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega \equiv Z,$$

或

$$F=-kT\ln Z.$$

函数 Z 称为**配分函数**．通过证明F满足热力学所要求的以下两个等式，我们可以看到这是自由能的合适的定义，

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \qquad E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

对 α 微分

$$\int \exp[\alpha(F-H)]\mathrm{d}^{2N}\Omega=1,$$

并利用 $\partial H/\partial\alpha=0$, 得

$$\int\left(\alpha\frac{\partial F}{\partial\alpha}+F-H\right)\exp[\alpha(F-H)]\mathrm{d}^{2N}\Omega=0.$$

由此, 并记住关系式 $\rho=\exp[\alpha(F-H)]$, 得到

$$\alpha\frac{\partial F}{\partial\alpha}+F-E=0$$

或

$$-T\frac{\partial F}{\partial T}+F-E=0,$$

式中 $\bar{H}=E$. 我们看到必须用

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}$$

定义熵.

让我们将基于正则系综的这个熵的定义与用微正则系综:

$$\exp[-\alpha F]=\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

定义的熵作比较. 首先, 对能量壳积分. 为此目的, 我们写出

$$\begin{aligned}\exp[-\alpha F]&=\int\exp[-\alpha H]\omega(H)\mathrm{d}H\\&=\int\exp[\sigma(H)-\alpha H]\mathrm{d}H.\end{aligned}$$

这个积分可由最陡下降法计算. 被积函数在 $H=E$ 时有极大值:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}H}\right)_E=\alpha\quad(E=\text{最可几能量}).$$

所以,

$$\sigma(H)-\alpha H=\sigma(E)-\alpha E+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}H^2}\right)(H-E)^2$$

$$+O[(H-E)^3],$$

它导致

$$\exp[-\alpha F]\sim\exp[\sigma(E)-\alpha E]\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[\frac{1}{2}\frac{d^2\sigma}{dE^2}(H-E)^2\right]dH,$$

由指数表示式极陡地降落的事实证明此处的近似是正确的.(当然,我们必须要求 $d^2\sigma/dE^2\ll 0$, 这是与热力学一致的.)于是,

$$\exp[-\alpha F]=\exp[\sigma(E)-\alpha E]\sqrt{\frac{2\pi}{|d^2\sigma/dE^2|}}$$

或

$$-\alpha F=\sigma(E)-\alpha E+\frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{|d^2\sigma/dE^2|}\right).$$

因此,

$$S_{正则}=S_{微正则}+\frac{k}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{|d^2\sigma/dE^2|}\right)$$

或

$$S_{正则}-S_{微正则}=kO(\ln N).$$

正象我们所定义的那样,正则熵与微正则熵的区别并非本质的.

α. 能量分布

由定义,

$$\int(E-H)\exp[\alpha(F-H)]d^{2N}\Omega=0.$$

对 α 求微分,我们得到

$$\frac{\partial E}{\partial\alpha}+\int(E-H)\left(\alpha\frac{\partial F}{\partial\alpha}+F-H\right)\times\exp[\alpha(F-H)]d^{2N}\Omega=0,$$

或

$$\frac{\partial E}{\partial\alpha}+\int(E-H)^2\exp[\alpha(F-H)]d^{2N}\Omega=0.$$

于是，到 $O(E^2/N)$ 级，能量对其最可几值的均方涨落是

$$\overline{(E-H)^2}=kT^2\frac{\partial E}{\partial T}=kT^2c_v,$$

式中 c_v 是比热容①.

b. 均分定理和维里定理

正如用微正则系综那样，可以证明

$$\overline{x_i\frac{\partial H}{\partial x_k}}=\frac{1}{\alpha}\delta_{ik},$$

式中 $x=p$ 或 q. 这个等式是均分定理和维里定理的表达式(当然，后者只有当 H 已包括与壁的相互作用时才是对的[A-3]). 例如，我们由分部积分得到

$$\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=\frac{\int p_i(\partial H/\partial p_i)\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}$$

$$=\frac{-(1/\alpha)\int p_i(\partial/\partial p_i)(\exp[-\alpha H])\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}$$

$$=\frac{1}{\alpha}.$$

c. 具有可变外参量的过程

令 $H=H(p,q;a)$ 依存于力参量 a. 如果我们取

$$\exp[-\alpha F]=\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

的对数，并对 a 微分，则得

$$-\alpha\frac{\partial F}{\partial a}=-\alpha\frac{\int(\partial H/\partial a)_{p,q}\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}$$

---

① 按德文版，用 c_v. ——中译本编注

或

$$\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_{\alpha}=\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}.$$

系统所作的功是

$$A\delta a\equiv\delta W=-\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}\delta a;$$

因此,

$$A=-\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}.$$

例如: $a=V$, $A=p$, 等等.

***d*. 熵**

如果我们写出 $S=k\alpha(E-F)$ 和 $E=\overline{H}$, 则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{\alpha}=k\alpha\left[\frac{\partial E}{\partial a}-\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}\right].$$

另外, 我们可改变 α:

$$\frac{1}{k}S=\alpha E+\ln\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega,$$

$$\frac{1}{k}\mathrm{d}S=\mathrm{d}\alpha E+\frac{-\mathrm{d}\alpha\int H\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}$$

$$+\alpha\mathrm{d}E-\frac{\alpha\int(\partial H/\partial a)\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}{\int\exp[-\alpha H]\mathrm{d}^{2N}\Omega}\mathrm{d}a.$$

由于前两项相消, 得到

$$\frac{1}{k}\mathrm{d}S=\alpha\left[\mathrm{d}E-\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}\mathrm{d}a\right]$$

或

$$\frac{1}{k}\mathrm{d}S=\alpha\left[\mathrm{d}\overline{H}-\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}}\mathrm{d}a\right].$$

右边的第一项是内能的总变化，而第二项是系统所作的功(因 a 的变化而引起的能量变化)．

由于这个结果，绝热变化条件 $dS=0$ 表明，仅当作功时，内能才改变．

§12. 广义密度分布

令 ρ 是相空间中归一化的密度：

$$\int \rho \mathrm{d}^{2N}\Omega = 1.$$

于是，依照吉布斯，广义 $\mathscr{H}$ 函数(见 §6)可定义为

$$\mathscr{H} = \int \rho \ln \rho \mathrm{d}^{2N}\Omega = \overline{\ln \rho}.$$

对于正则分布，

$$\rho = \exp[\alpha(F-H)],$$

而

$$\mathscr{H} = \overline{\alpha(\overline{F-H})} = \alpha(F-\overline{H}) = -\frac{S}{k}$$

证明我们的定义是正确的．这样，我们可对每一个统计系综，甚至对非稳定统计系综指定一个熵．

a．定理：$\mathscr{H}$ 与时间无关

由

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_k \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right),$$

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathrm{d}^{2N}\Omega = 0,$$

得到

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{H}}{\mathrm{d}t} = \int \ln \rho \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$= -\sum_k \int \ln \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$= -\sum_k \int \left\{ \frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \ln \rho - \rho) \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \ln \rho - \rho) \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\} \mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$= -\sum_k \int \left\{ \frac{\partial}{\partial q_k} \left[(\rho \ln \rho - \rho) \frac{\partial H}{\partial p_k} \right] - \frac{\partial}{\partial p_k} \left[(\rho \ln \rho - \rho) \frac{\partial H}{\partial q_k} \right] \right\} \mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

如果在H中考虑到壁施加的力，由分部积分可证明此式为零.

b. 引理

令

$$L(x, y) \equiv x(\ln x - \ln y) - x + y.$$

如果 x 和 y 是正的，则当 $x=y$ 时 $L(x, y)=0$，而当 $x \neq y$ 时 $L(x, y)>0$.

证明：

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \ln x - \ln y,$$

$$\frac{\partial^2 L}{\partial x^2} = \frac{1}{x} \gtrless 0 \qquad \text{当 } x \gtrless 0 \text{ 时}.$$

c. 关于平均的定理

令 Z 是相空间中的一个区域，并用

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\Omega} \int_Z \rho \mathrm{d}^{2N}\Omega$$

定义一"粗密度"．式中 $\Omega = \int_Z \mathrm{d}^{2N}\Omega$；

$$\mathscr{H} = \int_Z \rho \ln \rho \mathrm{d}^{2N}\Omega, \quad \overline{\mathscr{H}} = \Omega \bar{\rho} \ln \bar{\rho}.$$

因为

$$\int_Z (\rho-\bar{\rho})\mathrm{d}^{2N}\Omega=0,$$

所以,

$$\mathscr{H}-\overline{\mathscr{H}}=\int_Z \rho\ln\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega-\Omega\bar{\rho}\ln\bar{\rho}$$
$$=\int_Z L(\rho,\bar{\rho})\mathrm{d}^{2N}\Omega>0.$$

于是,

$$\mathscr{H}-\overline{\mathscr{H}}>0.$$

只在 $\rho=\bar{\rho}$ 时，才有 $\mathscr{H}=\overline{\mathscr{H}}$. 可以希望，由粗密度构成的 $\overline{\mathscr{H}}$ 是减少的. 这只能在量子力学中证明.

***d.* 分离定理**

令系统是由 1 和 2 两部分组成，以致 $\mathrm{d}^{2N}\Omega=\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2$. 设密度包含由 $\rho(x_1,x_2)$给出的相互关联. 我们用积分构成

$$\rho_1=\int\rho\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2 \quad 和 \quad \rho_2=\int\rho\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1.$$

因为

$$\int\rho_1\rho_2\mathrm{d}^{2N}\Omega=\int\rho_1\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1\int\rho_2\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2=1,$$

所以,

$$\int(\rho-\rho_1\rho_2)\mathrm{d}^{2N}\Omega=0.$$

令

$$\mathscr{H}_1=\int\rho_1\ln\rho_1\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1,$$

$$\mathscr{H}_2=\int\rho_2\ln\rho_2\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2,$$

$$\mathscr{H}=\int\rho\ln\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

论断:

$$\mathscr{H}-\mathscr{H}_1-\mathscr{H}_2\geqslant 0,$$

式中等式仅当 ρ 是乘积(无关联)时才成立.

证明:

$$\mathscr{H}-\mathscr{H}_1-\mathscr{H}_2=\int\rho[\ln\rho-\ln\rho_1\rho_2]\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$=\int L(\rho,\ \rho_1\rho_2)\mathrm{d}^{2N}\Omega\geqslant 0.$$

e. 并合定理

我们考虑一个用指标 i 编号的诸系综的集合,这里

$$\int\rho_i\mathrm{d}^{2N}\Omega=1.$$

令 $\rho=\sum_i c_i\rho_i$, 式中 $\sum_i c_i=1$ 而 $c_i>0$, 则

$$\Delta\mathscr{H}=\sum_i c_i\int\rho_i\ln\rho_i\mathrm{d}^{2N}\Omega-\int\rho\ln\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$=\sum_i c_i\int\rho_i(\ln\rho_i-\ln\rho)\mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$=\sum_i c_i\int L(\rho_i,\rho)\mathrm{d}^{2N}\Omega\geqslant 0.$$

于是,

$$\Delta\mathscr{H}\geqslant 0,$$

此处等式只当对所有的 i 和 k, $\rho_i=\rho_k$ 时才成立. 当系综并合时, $\mathscr{H}$ 减少.

f. 极小值性质

对固定的 $E\equiv\int H\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega$, 正则系综 $\mathscr{H}$ 是极小值.

证明: 令 $\rho_0=A\exp[-\alpha H]$, 则

$$\int\rho\ln\rho_0\mathrm{d}^{2N}\Omega=\ln A-\alpha\int H\rho\mathrm{d}^{2N}\Omega=\ln A-\alpha E.$$

固定 E 意味着要求辅助条件:

$$\int \rho \ln \rho_0 \mathrm{d}^{2N}\Omega = \int \rho_0 \ln \rho_0 \mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

于是，

$$\Delta\mathscr{H} = \int \rho \ln \rho \mathrm{d}^{2N}\Omega - \int \rho_0 \ln \rho_0 \mathrm{d}^{2N}\Omega$$

$$= \int L(\rho, \rho_0) \mathrm{d}^{2N}\Omega > 0.$$

证毕。

应注意，代替能量，也可事先指定任何别的量的平均值。

§13. 应用

a. 二原子分子(哑铃)

$$E_{动} = \frac{A}{2}(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}\sin^2\theta),$$

$$p_\theta = \frac{\partial E_{动}}{\partial \dot{\theta}} = A\dot{\theta},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial E_{动}}{\partial \dot{\varphi}} = A\dot{\varphi}\sin^2\theta.$$

如果势能为零，

$$H = \frac{1}{2A}\left(p_\theta^2 + p_\varphi^2 \frac{1}{\sin^2\theta}\right).$$

相空间中对应于θ和φ的体积元是

$$\mathrm{d}^4\Omega = \mathrm{d}p_\theta \mathrm{d}p_\varphi \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi.$$

若我们定义$\pi_1 = p_\theta$，$\pi_2 = p_\varphi/\sin\theta$(围绕$\vartheta_0$和$\varphi_0$的角速度；见图13.1)和$u = \cos\theta$，则

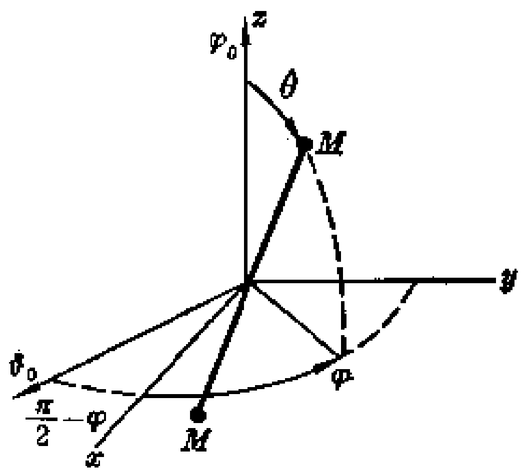


图 13.1

φ_0平行于z轴　ϑ_0在(x, y)-平面内垂直于分子轴线MM　φ=垂直于φ_0的角　θ=垂直于ϑ_0的角

$$\mathrm{d}^4\Omega = \mathrm{d}\pi_1 \mathrm{d}\pi_2 \mathrm{d}u \mathrm{d}\varphi$$

和

$$H=\frac{1}{2A}\{\pi_1^2+\pi_2^2\}+E_{势}(u,\varphi).$$

由于

$$\overline{p_\theta\frac{\partial H}{\partial p_\theta}}=\overline{p_\varphi\frac{\partial H}{\partial p_\varphi}}=kT,$$

我们有

$$\overline{\frac{1}{2A}\pi_1^2}=\overline{\frac{1}{2A}\pi_2^2}=\frac{1}{2}kT$$

或

$$\overline{E_{动}^{转}}=kT.$$

对于二原子分子这个模型很好用. 此外,如果我们把平动动能 $\overline{E_{动}^{平}}=\frac{3}{2}kT$ 也考虑进来,那末

$$\overline{E_{总}}=\frac{5}{2}kT.$$

由此得到比热

$$c_v=\frac{5}{2}R,\quad c_p=\frac{7}{2}R\quad 而\quad \gamma=\frac{c_p}{c_v}=\frac{7}{5}=1.4.$$

在低温下，氢原子的转动自由度被"冻结". 这是与经典统计任意地计入某些自由度,而忽视其它一些自由度的事实有关系. 例如,这里我们并没有计入与围绕对称轴转动相对应的自由度.

b. 转动的刚体(一般情况)

我们引入以欧拉角表示的沿主轴的角速度分量:

$$u_1=\dot\varphi\sin\theta\sin\psi+\dot\theta\cos\psi,$$
$$u_2=\dot\varphi\sin\theta\cos\psi-\dot\theta\sin\psi,$$
$$u_3=\dot\varphi\cos\theta+\dot\psi.$$

用主转动惯量 A_1, A_2 和 A_3 表示,有

$$E_{动}=\frac{1}{2}(A_1u_1^2+A_2u_2^2+A_3u_3^2).$$

因此

$$p_\theta = A_1\cos\psi u_1 - A_2\sin\psi u_2,$$

$$p_\varphi = A_1\sin\theta\sin\psi u_1 + A_2\sin\theta\cos\psi u_2 + A_3\cos\theta u_3,$$

$$p_\psi = A_3 u_3,$$

而

$$\frac{\partial(p_1, p_2, p_3)}{\partial(u_1, u_2, u_3)} = A_1A_2A_3\sin\theta.$$

于是，

$$\begin{aligned} \mathrm{d}W &= \text{常量}\times\exp\left[-\frac{E_{\text{转}}+E_{\text{势}}}{kT}\right]\mathrm{d}^6\Omega \\ &= \text{常量}\times\exp\left[-\frac{1}{2kT}(A_1u_1^2 + A_2u_2^2 + A_3u_3^2 + 2E_{\text{势}})\right] \\ &\quad\times \mathrm{d}u_1\mathrm{d}u_2\mathrm{d}u_3\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\psi, \end{aligned}$$

和

$$\overline{\frac{1}{2}A_1u_1^2} = \overline{\frac{1}{2}A_2u_2^2} = \overline{\frac{1}{2}A_3u_3^2} = \frac{1}{2}kT.$$

对于多原子气体，

$$\text{转动动能} = \frac{3}{2}kT,$$

$$\text{平动动能} = \frac{3}{2}kT,$$

和

$$\bar{E} = 3kT.$$

于是，

$$c_v = 3R, \qquad c_p = 4R \quad \text{而} \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{4}{3} = 1.33.$$

c. 振动的哑铃

引入折合质量

$$\mu = Mm/(M+m),$$

我们有

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mu}{2}\omega_0^2(r-a)^2 + \cdots + E_{转}.$$

对于每一振动自由度，$\bar{E}=kT$. 这个对 $\bar{E}$ 的贡献是加在其它自由度的贡献之上的.

值得注意的是，这个能量根本不取决于耦合强度（不取决于 ω_0）. 所以，$\omega_0\to\infty$ 时(刚性哑铃)，贡献确实不趋于零. 可是，由实验得知，这个自由度通常不起作用.

d. 固体

我们设想固体是由可在其平衡位置附近振动的原子组成. 对于微小振动，力与位移成线性关系，因此，势能将是位移的二次函数. 所以，根据欧拉定理，

$$\sum_k q_k \frac{\partial E_{势}}{\partial q_k} = 2E_{势},$$

而.

$$\bar{E}_{势} = \frac{1}{2}kT\cdot 3N.$$

同样，

$$\bar{E}_{动} = \frac{1}{2}kT\cdot 3N,$$

它导致

$$\bar{E} = 3RT.$$

于是，$c_v = 3R \simeq 6$ cal/°C. 这是*杜隆-珀替定律*.

可以预期在高温下会有偏差，因为那时位移不再是微小的. 可是，在高温下定律很好地被满足，反之，由于当 $T\to 0$ 时 $c_v\to 0$，所以在低温时定律却根本不能成立. 这方面的解释需要量子统计(见 § 20b).

e. 顺磁性的朗之万理论

我们考虑磁场 H 中的理想气体，它的每个气体分子都具有永久磁矩 μ（完全同样的考虑对于稀溶液也是正确的）。我们不需要讨论仅与 π 有关的动能；

$$E_{势} = -\mu H \cos\theta,$$

式中 θ 是 μ 与磁场 H 间的夹角。所以，

$$W(\theta)d\theta = 常量 \times \exp\left[-\frac{E_{势}}{kT}\right]\sin\theta d\theta,$$

它导致

$$\overline{M} = \overline{\mu\cos\theta} = \mu \frac{\int_0^\pi \cos\theta \exp[-(E_{势}/kT)]\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[-(E_{势}/kT)]\sin\theta d\theta}.$$

由配分函数，

$$\exp\left[-\frac{F}{kT}\right] = \int_0^\pi \exp\left[\frac{\mu H}{kT}\cos\theta\right]\sin\theta d\theta,$$

得到

$$\overline{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T.$$

令 $x = \mu H/kT$，我们有

$$\begin{aligned}\exp\left[-\frac{F}{kT}\right] &= \int_{-1}^{+1} \exp\left[\frac{\mu H}{kT}u\right]du \\ &= \frac{kT}{\mu H}\left(\exp\left[\frac{\mu H}{kT}\right] - \exp\left[-\frac{\mu H}{kT}\right]\right) \\ &= 2\frac{\sinh x}{x}.\end{aligned}$$

所以

$$F(H) - F(0) = -kT\ln\frac{\sinh x}{x},$$

$$\overline{M} = -\frac{\partial F}{\partial H} = \mu\left(\coth x - \frac{1}{x}\right).$$

极限情况:

(a) $x\gg1$: $\overline{M}=\mu$ (饱和).

(b) $x\ll1$: $F\sim-kT\frac{x^2}{6}+\cdots$,

$$\overline{M}=\mu\,\frac{x}{3}=\mu\,\frac{\mu H}{3kT}.$$

每摩尔的磁化率是

$$\chi=\frac{1}{3}\,\frac{\mu^2}{kT}L=\frac{1}{3}\,\frac{(\mu L)^2}{kT}.$$

这就是居里定律.

注: 重要的是赋予原子一永久磁矩 μ, 而不问它的起源; 只有量子理论才能回答永久磁矩的起源问题. 事实上, 如果认为磁矩是由基元安培电流引起的, 并且如果统计地处理基本粒子(原子核和电子), 则得到顺磁性不存在的荒谬结果.

对于磁场 $\boldsymbol{H}$ 中的带电粒子, 我们有

$$H=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2,$$

式中

$$\boldsymbol{H}=\mathrm{curl}\,\boldsymbol{A},$$

而

$$\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}=0.$$

可以证明不存在顺磁性如下:

$$\dot{q}=\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{p}}=\frac{1}{m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right),$$

$$\dot{p}_k=-\frac{\partial H}{\partial q_k}=\frac{1}{m}\sum_i\left(p_i-\frac{e}{c}A_i\right)\frac{e}{c}\,\frac{\partial A_i}{\partial q_k},$$

$$m\ddot{q}_k=\dot{p}_k-\frac{e}{c}\sum_i\frac{\partial A_k}{\partial q_i}\dot{q}_i.$$

因此，

$$m\ddot{q}_k=\frac{e}{c}\dot{q}_i\sum_i\left(\frac{\partial A_i}{\partial q_k}-\frac{\partial A_k}{\partial q_i}\right)=\frac{e}{c}\sum_i H_{ki}\dot{q}_i,$$

$$m\ddot{\boldsymbol{q}}=-\frac{e}{c}\boldsymbol{H}\times\dot{\boldsymbol{q}},$$

$$m\dot{\boldsymbol{v}}=\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\quad（洛伦兹力）.$$

如果我们定义

$$\boldsymbol{\pi}=\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}=m\dot{\boldsymbol{q}},$$

则

$$d^3pd^3q=d^3\pi d^3q,$$

而

$$d^3vW=常量\times\exp\left[-\alpha\frac{1}{2m}\boldsymbol{\pi}^2\right]d^3\pi$$
$$=常量\times\exp\left[-\alpha\frac{m}{2}\boldsymbol{v}^2\right]d^3v,$$

式中W是找到速度$\boldsymbol{v}$的几率密度. 不论我们假定粒子间有否势能，这都是成立的. 于是，我们总归得到麦克斯韦分布，特别是不存在磁矩情况. 图 13.2 概略地说明了没有磁矩的理由. 用点线表示的是被壁反射的粒子，它们产生一个反向电流，抵消了由其它粒子所产生的磁矩. 顺磁性是纯量子效应.

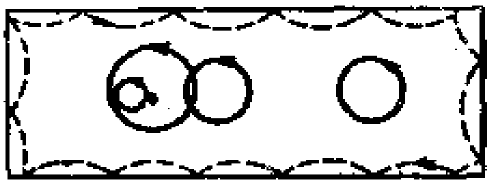


图 13.2

***f*. 范德瓦耳斯气体**

为简单起见，我们仅限于讨论单原子气体. 设描述第 i 个和第 k 个分子间力的势为 $U(r_{ik})$，此处 $U(\infty)=0$. 于是（N=粒子数）

$$E_{势}=\sum_{i<k}U(r_{ik}),$$

$$H=\frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{N}p_k^2+E_{势},$$

$$\exp[-\alpha F]=\iint\exp\left[-\alpha\frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{N}p_k^2\right]$$

$$\times\exp[-\alpha E_{势}]\mathrm{d}^3p_1\cdots\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3q_1\cdots\mathrm{d}^3q_N.$$

如果我们只求速度分布，那末我们又得到麦克斯韦分布

$$\exp[-\alpha F]=(2\pi mkT)^{3N/2}\int\exp[-\alpha E_{势}]\mathrm{d}^3q_1\cdots\mathrm{d}^3q_N.$$

我们不能精确地计算这个积分．但可作一实质上是按 V 的降幂展开的展开式．令

$$W_{ik}(r_{ik})=\exp[-\alpha U(r_{ik})]-1;\ W_{ik}(\infty)=0.$$

我们展开

$$\exp[-\alpha E_{势}]=\prod_{i<k}(1+W_{ik})$$

$$=1+\sum_{i<k}W_{ik}+\sum_{(i<k)\neq(i'<k')}W_{ik}W_{i'k'}+\cdots.$$

一次项只有当两个原子彼此接近时才有贡献；而高次项只有当多于两个原子，或者当两对或更多对原子“碰撞”时才有贡献．例如：

$W_{12}W_{13}$：(123)一起；

$W_{12}W_{34}$：(12)和(34)同时一起．

逐项积分，并引入质心坐标，我们得到

$$\int W_{12}(r_{12})\mathrm{d}^3q_1\cdots\mathrm{d}^3q_N=V^{N-2}\int W_{12}(r)\mathrm{d}^3q_1\mathrm{d}^3q_2$$

$$=V^{N-1}\int_0^\infty W(r)\cdot4\pi r^2\mathrm{d}r+\text{表面项}.$$

类似地，

$$\int W_{12}W_{13}\mathrm{d}^{3N}q = V^{N-2}\int\cdots,$$

所以，

$$\int \exp[-\alpha E_{势}]\mathrm{d}^3q_1\cdots\mathrm{d}^3q_N$$

$$= V^N + V^{N-1}\binom{N}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2 W(r)\,\mathrm{d}r + O(V^{N-2})$$

$$\simeq V^N + V^{N-1}\frac{N^2}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2 W(r)\,\mathrm{d}r + O(V^{N-2});$$

$$\exp[-\alpha F] = (2\pi mkT)^{3N/2}V^N \times\left[1+\frac{1}{V}\frac{N^2}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2 W(r)\,\mathrm{d}r + O\left(\frac{1}{V^2}\right)\right];$$

$$-\frac{F}{kT} = \frac{3}{2}N\ln(2\pi mkT) + N\ln V + \underbrace{\frac{1}{V}\frac{N^2}{2}\int_0^\infty W(r)4\pi r^2\mathrm{d}r}_{(1/V)\cdot A(T)/kT} + O\left(\frac{1}{V^2}\right).$$

由 $p = -\partial F/\partial V$，对每摩尔上式给出，

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{\overline{A(T)}}{V^2} + O\left(\frac{1}{V^3}\right).$$

这和气体分子运动论中用维里定理所得的结果一样[A-3]①.

若 $U(r)$ 如图 13.3 所概略表示的那样，那么，如同在分子运动论中一样[A-3]，我们求得

$$\overline{A(T)} = -RTb + a, \qquad b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 L,$$

$$a = -\frac{L^2}{2}\int_\sigma^\infty U(r)4\pi r^2\mathrm{d}r;$$

① 关于高级近似的参考文献：H. D. URSELL, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.* 23, 685(1927); G. E. UHLENBECK and E. BETH, *Physica* 3, 729(1963).

$$p=\frac{RT}{V}\left(1+\frac{b}{V}\right)-\frac{a}{V^2} \qquad \text{(范德瓦耳斯)}.$$

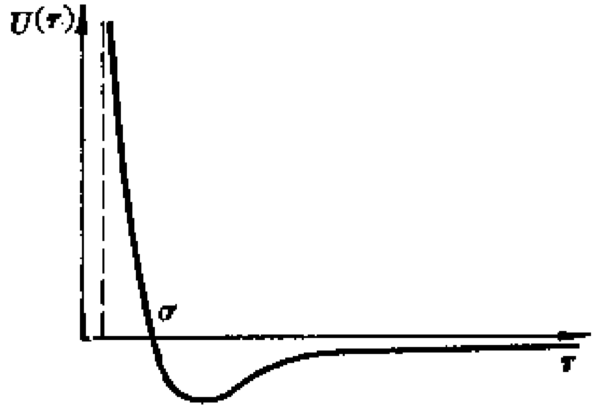


图 13.3

§14. 巨正则系综

a. 均匀系统

在体积为V和N个相同分子的均匀系统中，我们用假想的壁分出一个体积为V_1、包含N_1个分子的子系统(图 14.1)：

$$V=V_1+V_2, \quad N=N_1+N_2.$$

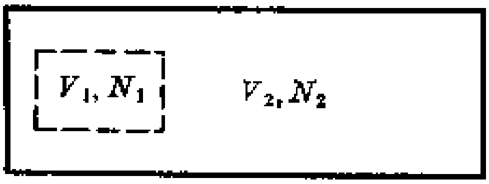


图 14.1

我们想确定在V_1中找到N_1个坐标为$q^1, \cdots, q^{N_1}$的分子的几率. 首先我们来求在V_1中发现N_1个特定分子的几率. 我们由下式开始

$$W(N_1, V_1, \alpha)=\exp[+\alpha F(V, N, \alpha)]$$
$$\times \iint\limits_{V_1 V_2} \exp[-\alpha H(p^1, \cdots, q^{N_1}, p^{N_1+1}, \cdots, q^{N_2})]\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1 \mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2,$$

式中

$$\exp[-\alpha F(V,N,\alpha)]=\int_V \exp[-\alpha H(p,q)]\mathrm{d}^{2N}\Omega.$$

如果我们假定 V_1 很大，以便能忽略表面效应，于是可忽略 1 中分子和 2 中分子之间的相互作用：

$$H=H_1(p^1,\cdots,q^{N_1})+H_2(p^{N_1+1},\cdots,q^{N_2}),$$

$$\iint\limits_{V_1V_2}\cdots=\int_{V_1}\exp[-\alpha H_1(p^1,\cdots,q^{N_1})]\mathrm{d}^{2N_1}\Omega_1$$

$$\times\int_{V_2}\exp[-\alpha H_2(p^{N_1+1},\cdots,q^{N_2})]\mathrm{d}^{2N_2}\Omega_2.$$

所以，对 V_1 中的 N_1 个特定分子，

$$W(N_1,V_1,\alpha)=\exp[\alpha\{F(V,N)-F_1(V_1,N_1)-F_2(V_2,N_2)\}],$$

式中 F,F_1 和 F_2 都是相同的函数[A-4]。

现在，我们回到原来的任务，即确定在 V_1 中发现任何 N_1 个分子的几率：

$$W^*(N_1,V_1,\alpha)$$

$$=\frac{N!}{N_1!N_2!}\exp[\alpha\{F(V,N)-F_1(V_1,N_1)-F_2(V_2,N_2)\}].$$

我们由下式引进新函数 F^*

$$\frac{1}{N!}\exp[-\alpha F]=\exp[-\alpha F^*],\qquad F^*=F+kT\ln N!.$$

于是，

$$W^*(N_1,V_1)=\exp[\alpha\{F^*(V,N)-F_1^*(V_1,N_1)$$
$$-F_2^*(V_1,N-N_1)\}].$$

最可几 N_1 的条件是

$$\ln W^*=\text{最大值},$$

或

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial N_1}-\frac{\partial F_2^*}{\partial N_2}=0.$$

若我们定义 $\mu=\partial F^*/\partial N$，则条件是

$$\mu_1(V_1, N_1) = \mu_2(V_2, N_2),$$

式中

$$N = N_1 + N_2.$$

涨落： 我们从 $\ln W^*$ 在最可几值附近的泰勒展开式开始：

$$\ln W^* = \ln W_0 - \frac{\alpha}{2}\frac{\partial^2 F_1^*}{\partial N_1^2}(\Delta N_1)^2 - \frac{\alpha}{2}\frac{\partial^2 F_2^*}{\partial N_2^2}(\Delta N_2)^2 + \cdots.$$

利用 $\Delta N_1 = -\Delta N_2$，展开式可写成

$$\ln W^* = \ln W_0 - \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial^2 F_1^*}{\partial N_1^2} + \frac{\partial^2 F_2^*}{\partial N_2^2}\right)(\Delta N_1)^2 + \cdots.$$

若 N_1 和 N_2 的平均值较大（这已在忽略表面效应时假定过了），则高次项就很小[A-5]．所以，如前所述（比较 §7c 与下面 $N_1 \ll N$ 的理想气体结果），

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{kT}{\partial^2 F_1^*/\partial N_1^2 + \partial^2 F_2^*/\partial N_2^2}.$$

用于理想气体：

$$-\alpha F = N\ln V + Nf(\alpha),$$

$$\alpha F^* = \ln N! - N\ln V - Nf(\alpha)$$

$$\cong N\ln N - N - N\ln V - Nf(\alpha);$$

因此，

$$\alpha\mu = \ln N - \ln V - f(\alpha).$$

因为 $\mu_1 = \mu_2$，所以，$N_1/V_1 = N_2/V_2$．由

$$\partial^2 F^*/\partial N^2 = 1/\alpha N$$

立即有

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{1}{1/N_1 + 1/N_2} = \frac{N_1 N_2}{N}.$$

在这种情况下，F^* 是 V 和 N 的一次齐次函数．可以证明，一般这也是正确的：

$$F^*(\lambda V, \lambda N, \alpha) = \lambda F^*(V, N, \alpha).$$

利用齐次函数的欧拉关系，我们得到

$$F^*=N\frac{\partial F^*}{\partial N}+V\frac{\partial F^*}{\partial V};$$

因此，由 $\partial F^*/\partial V=-p$，

$$N\mu=F^*+pV,$$

$$\mu=\frac{F^*+pV}{N}.$$

这是热力学已有的关系．此外，μ 是 V 和 N 的零次齐次函数：

$$\mu(\lambda V,\lambda N,\alpha)=\mu(V,N,\alpha).$$

欧拉关系意味着

$$N\frac{\partial\mu}{\partial N}+V\frac{\partial\mu}{\partial V}=0,$$

或

$$N\frac{\partial^2F^*}{\partial N^2}+V\frac{\partial^2F^*}{\partial V\partial N}=0,\quad \frac{\partial^2F^*}{\partial N^2}=\frac{V}{N}\frac{\partial p}{\partial N}.$$

由于 p 也是零次齐次函数，因此，

$$N\frac{\partial p}{\partial N}+V\frac{\partial p}{\partial V}=0,$$

这导致

$$\frac{\partial^2F^*}{\partial N^2}=-\left(\frac{V}{N}\right)^2\frac{\partial p}{\partial V}.$$

为使 W_0 真正是极大值，我们必须首先有

$$\partial^2F^*/\partial N^2>0,$$

意思是

$$\frac{\partial p}{\partial V}<0.$$

这是稳定性条件．其次，由于均匀性，有

$$V_1\frac{\partial p}{\partial V_1}=V_2\frac{\partial p}{\partial V_2}=V\frac{\partial p}{\partial V},$$

或

$$\overline{(\Delta N_1)^2}=-\frac{kT}{(V/N)^2(\partial p/\partial V)V(1/V_1+1/V_2)}.$$

由

$$n=\frac{N}{V} \text{ 和 } \frac{V}{N}\frac{\partial p}{\partial N}=\frac{1}{N}\frac{\partial p}{\partial n},$$

上式成为

$$\overline{(\Delta N_1)^2}=\frac{kT}{(\partial p/\partial n)}\frac{N_1N_2}{N_1+N_2}.$$

极限情况:

$$V_1\ll V_2\simeq V,\ N_1\ll N,$$

$$\overline{(\Delta N_1)^2}=\frac{kT}{(\partial p/\partial n)}N_1.$$

b. 推广到混合物

令足标标记混合物的组元，令总体积 $\tilde{V}$ 中有 $\tilde{N}_i$ 个 i 组元的分子，令由假想的壁所分出的分体积 V 中有 N_i 个 i 组元的分子. 联合几率是

$$\begin{aligned}&W^*(N_1,N_2,\cdots,V,\alpha)\\&=\frac{1}{N_1!N_2!\cdots}\int_{\tilde{V}}\exp\{\alpha[F^*(\tilde{N}_1,\tilde{N}_2,\cdots,\tilde{V})\\&-F^*(\tilde{N}_1-N_1,\cdots,\tilde{V}-V)-H(p^1,\cdots,q^N)]\}d^{2N}\Omega,\end{aligned}$$

式中

$$F^*=F+kT\sum_k\ln N_k!.$$

对于最可几分布，

$$\bar{\mu}_k\equiv\mu_k\equiv\frac{\partial F^*}{\partial N_k}.$$

下面，我们始终假定 $V \ll \tilde{V}$. 当我们只注意于 N_1 的一次项时，有

$$W^*(N_1, N_2, \cdots, V, \alpha) = \frac{1}{N_1! N_2! \cdots}$$

$$\times \int_{\tilde{V}} \exp[\alpha\{\Omega + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \cdots - H(p^1, \cdots, q^N)\}] \, d^{2N}\Omega,$$

式中我们引入了

$$\Omega = + \frac{\partial F^*}{\partial V} V.$$

在平衡时，有关系式

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = -\tilde{p} = -p \text{ 或 } \Omega = -pV.$$

把 Ω 看作是 μ_k 的函数 $\Omega(\mu_1, \mu_2, \cdots; V, T)$. 对于固定的 T，由于均匀性，有关系式

$$F^* = \sum_k \bar{N}_k \frac{\partial F^*}{\partial N_k} + V \frac{\partial F^*}{\partial V}.$$

所以，

$$\Omega = F^* - \sum_k \tilde{N}_k \mu_k.$$

由这个公式可导出

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k} = \bar{N}_k,$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_\mu = \left(\frac{\partial F^*}{\partial V}\right)_N,$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_\mu = \left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_N.$$

量 Ω 是一个**新热力学势**.

平均值和涨落:

$$\sum_{N_i} W^*(N_1, N_2, \cdots, V, \alpha) = 1$$

也可看成是Ω的定义:

$$\exp[-\alpha\Omega]=\sum_{N_i}\int d^{2N}\Omega\frac{1}{\prod_i N_i!}\exp\left[\alpha\left\{\sum_k \mu_k N_k-H\right\}\right].$$

对 μ_i 取微分,得

$$0=\sum_{N_i}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}+N_i\right)W^*.$$

所以,和前面一样,

$$\bar{N}_i=-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}.$$

再取微分,我们得到

$$0=\sum_{N_i}\left[\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_i\partial\mu_k}+\alpha\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}+N_i\right)\left(N_k+\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_k}\right)\right]W^*.$$

由此得到

$$\overline{\Delta N^i\Delta N^k}=-kT\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_i\partial\mu_k}.$$

这个结果也可借助于下面形式的(对 $V\ll\tilde{V}$ 时所得的)几率

$$W^*=W_0^*\exp\left[-\frac{\alpha}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2F^*}{\partial N_i\partial N_k}\Delta N_i\Delta N_k+\cdots\right],$$

并用定义

$$\overline{\Delta N_i\Delta N_k}=\int\cdots\int d(\Delta N)\Delta N_i\Delta N_k W^*$$

而得到. 若用下面的引理,这个积分很容易计算.

引理: 如果

$$f(x)\equiv\frac{1}{2}\sum_{i,k}g_{ik}x^i x^k,$$

则

$$\overline{x^i x^k}=\frac{\int\cdots\int \mathrm{d}x x^i x^k \exp[-\alpha f(x)]}{\int\cdots\int \mathrm{d}x \exp[-\alpha f(x)]}=\frac{1}{\alpha}g^{ik},$$

式中

$$\sum_{\lambda} g^{i\lambda} g_{\lambda k}=\delta_k^i .$$

这可证明如下．首先我们证明

$$\overline{x^i \frac{\partial f}{\partial x^k}}=\frac{1}{\alpha}\delta_k^i .$$

这可由关系式

$$\exp[-\alpha f]\frac{\partial f}{\partial x^i}=-\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x^i}\exp[-\alpha f]$$

通过分部积分求得．所以，

$$\overline{x^i\frac{\partial f}{\partial x^k}}=\sum_{l} g_{kl}\,\overline{x^i x^l}=\frac{1}{\alpha}\delta_k^i .$$

它导致

$$\overline{x^i x^l}=\frac{1}{\alpha}g^{il}.$$ 证毕．

令

$$x_i=\Delta N_i,\quad g_{ik}=\frac{\partial^2 F^*}{\partial N_i \partial N_k}=\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k},\quad -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i \partial \mu_k}=\frac{\partial N_k}{\partial \mu_i}=g^{ik}$$

即得上述结果．通过对 α 取微分，可计算粒子和能量的组合涨落．

第三章 布朗运动

§15. 引论

唯一的可观察量是布朗粒子的位移，

$$\Delta(t)=x(t)-x(0);$$

它的速度是不可观察的. 不规则的运动通常总是这样，位移的均方是时间的线性函数：

$$\overline{\Delta(t)^2}=2Dt.$$

结果 Δ 本身的分布是高斯分布：

$$W(\Delta)\mathrm{d}\Delta=\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{\Delta^2}{4Dt}\right]\mathrm{d}\Delta.$$

同样，可以考虑绕轴的转动：

$$\overline{\Delta(\varphi)^2}=\alpha t.$$

应当注意，布朗运动不能用来作为第二类永动机；这是因为所有物理装置本身都呈现这一现象.

本章将论述布朗运动的三个理论. 它们是

1. 朗之万理论(用维里定理)，
2. 洛伦兹理论，
3. 爱因斯坦理论(与扩散比较).

考虑线性情况就够了，因为在不同方向上的运动是相互独立的.

§16. 朗之万理论

我们把作用在一个粒子上的力分为有序部分和无序部分. 有

序部分是等于 $-W\dot{x}$ 的阻力. 无序部分是由分子间的碰撞引起的，并记为 X:

$$m\ddot{x}=-W\dot{x}+X.$$

由于是无序的，对于固定的 x 或 $\dot{x}$, $\dot{X}=0$.

现在，

$$m\ddot{x}x=-W\dot{x}x+xX,$$

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(x\dot{x})-m\dot{x}^2=-W\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(x^2)+xX.$$

如果对许多粒子取这个方程的统计平均，其中 $\overline{xX}$一项，将是零；这是由于在某固定位置发生的碰撞是完全无规的. 此外，用 $\mathrm{d}/\mathrm{d}t$ 表示的运算和用上横表示的运算(统计平均)对易:

$$m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{(x\dot{x})}-m\overline{\dot{x}^2}=-W\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\left(\frac{1}{2}x^2\right)}.$$

根据统计力学，

$$m\overline{\dot{x}^2}=2\bar{E}_{动}=kT.$$

于是，

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\overline{(x^2)}+\frac{1}{2}W\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{(x^2)}=kT.$$

我们这样选择原点，以使 $x(0)=0$. 则解是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{(x^2)}=\frac{2kT}{W}+C\exp\left[-\frac{W}{m}t\right].$$

因为 $W/m\cong10^{-8}$ 秒$^{-1}$，所以很快就达到稳定状态，并有

$$\overline{x^2}=\frac{2kT}{W}t.$$

§17. 洛伦兹理论

令 $v\equiv\dot{x}$; 于是

$$m\dot{v}=-Wv+X.$$

由 0 到 t 积分这一方程，可得

$$m(v_t-v_0)=-Wv_0t+G_x,$$

式中

$$G_x=\int_0^t X\mathrm{d}t'.$$

对于足够小的 t，利用 $-Wv$ 是无规的事实，得

$$v_t=v_0\left(1-\frac{W}{m}t\right)+\frac{1}{m}G_x,$$

$$v_t^2=v_0^2\left(1-\frac{2W}{m}t\right)+2\frac{G_x}{m}v_0\left(1-\frac{W}{m}t\right)+\frac{G_x^2}{m^2}+t^2(\cdots).$$

如果我们取这个方程的统计平均，并注意到 $\overline{v_0^2}$ 必须等于 $\overline{v_t^2}$ 以及 $\overline{G_xv_0}=0$（如前），则得到

$$\overline{G_x^2}=2Wm\overline{v_0^2}t=2WkTt.$$

这是在（短）时间 t 内传递给一个粒子的动量的均方.

如果定义 $\beta=1-Wt/m$，则

$$v_t=\beta v_0+\frac{1}{m}G_x.$$

考虑长为 nt 的一段时间间隔，并令 v_k 和 G_k 是 kt 时刻的值，$k=1, 2, \cdots, n$. 则

$$v_1=\beta v_0+\frac{1}{m}G_1,$$

$$v_2=\beta v_1+\frac{1}{m}G_2=\beta^2v_0+\frac{1}{m}(\beta G_1+G_2),$$

……………………………………………………

$$v_n=\beta^nv_0+\frac{1}{m}(\beta^{n-1}G_1+\beta^{n-2}G_2+\cdots+G_n).$$

令 $v_0=G_0/m$，上式可以写成

$$v_n=\frac{1}{m}\sum_{\nu=0}^{n}\beta^{n-\nu}G_\nu.$$

量 Δx 可写成下列形式:

$$\Delta x = t(v_0 + v_1 + \cdots + v_{n-1})$$

$$= t\frac{G_0}{m}(1+\beta+\cdots+\beta^{n-1})$$

$$+\frac{t}{m}G_1(1+\beta+\cdots+\beta^{n-2})+\cdots+\frac{t}{m}G_{n-1}$$

$$= t\frac{G_0}{m}\frac{1-\beta^n}{1-\beta}+\frac{t}{m}G_1\frac{1-\beta^{n-1}}{1-\beta}+\cdots+\frac{t}{m}G_{n-1}\frac{1-\beta}{1-\beta}.$$

利用关系式

$$\overline{G_n v_0}=0 \text{ 和 } \overline{G_n G_{n'}}=\delta_{nn'}\overline{G^2} \quad (n\neq 0),$$

Δx 的均方可写成

$$\overline{(\Delta x)^2}=\frac{t^2}{m^2}\overline{G^2}\sum_{\nu=1}^{n-1}\left(\frac{1-\beta^\nu}{1-\beta}\right)^2+\frac{t^2}{m^2}\overline{G_0^2}\left(\frac{1-\beta^n}{1-\beta}\right)^2$$

$$=\frac{t^2}{m^2}\overline{G^2}\sum_{\nu=1}^{n-1}\frac{1}{(1-\beta)^2}(1-2\beta^\nu+\beta^{2\nu})$$

$$+\frac{t^2}{m^2}\overline{G_0^2}\left(\frac{1-\beta^n}{1-\beta}\right)^2$$

$$=t^2\overline{v_0^2}\frac{(1-\beta^n)^2}{(1-\beta)^2}+\frac{t^2}{m^2}\overline{G^2}\frac{1}{(1-\beta)^2}$$

$$\times\left(n-1-2\beta\frac{1-\beta^{n-1}}{1-\beta}+\beta^2\frac{1-\beta^{2n-2}}{1-\beta^2}\right).$$

我们现在假定 $n\gg 1$, 于是与 n 成正比的项最重要. 利用 $1-\beta=(W/m)t$, 那一项变为

$$\overline{(\Delta x)^2}=\frac{t^2}{m^2}2WkTt\frac{1}{(W^2/m^2)t^2}n=\frac{2kT}{W}nt.$$

这一结果和用朗之万理论所得的结果相同.

§18. 爱因斯坦理论

于 1905 年提出的这一理论是历史上最早的理论. 根据统计

力学，悬浮粒子产生的压强

$$p=nkT,$$

式中 n 是每立方厘米中的粒子数．扩散系数 D 唯象地定义为

$$\boldsymbol{i}=-D\ \mathrm{grad}\ \boldsymbol{n},$$

式中 $\boldsymbol{i}$ 是扩散流密度．在一维情况下，这一方程是

$$i=-D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}.$$

如果外力 K 和阻力 $-Wv$ 作用在粒子上，则在稳定情况下，

$$v=K/W,$$

它导致

$$i=nv=n\frac{K}{W}.$$

在有由压强梯度引起的扩散流的稳定状态中，每单位体积的力必须保持平衡：

$$nK=-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}=-kT\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}.$$

所以，

$$i=-\frac{kT}{W}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\quad 和\quad D=\frac{kT}{W}.$$

现在，把 $\overline{(\Delta x)^2}$ 和 D 联系起来．由于布朗运动的结果，一粒子在时间 τ 内经历位移 s 的几率密度是 $\varphi(s)$．令 s 和 $s+\mathrm{d}s$ 间的粒子数是

$$\mathrm{d}n=n\varphi(s)\mathrm{d}s.$$

于是

$$n(x,\ t+\tau)\mathrm{d}x=\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{+\infty}n(x-s,\ t)\varphi(s)\mathrm{d}s.$$

对小的 τ，

$$n(x,\ t)+\frac{\partial n}{\partial t}\tau=n(x,\ t)\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(s)\mathrm{d}s-\frac{\partial n}{\partial x}\int_{-\infty}^{+\infty}s\varphi(s)\mathrm{d}s$$

$$+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\int_{-\infty}^{+\infty}s^2\varphi(s)\mathrm{d}s+\cdots.$$

如果我们假定高次项都小到 τ 的较高次项，则

$$\frac{\partial n}{\partial t}=\frac{1}{2}\frac{\overline{s^2}}{\tau}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

由于

$$\partial n/\partial t+\mathrm{div}\boldsymbol{i}=0,$$

扩散方程变为

$$\frac{\partial n}{\partial t}=D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

对比这两个 $\partial n/\partial t$ 的表式，我们得到

$$D=\frac{1}{2}\frac{\overline{s^2}}{\tau},\quad \overline{s^2}=\frac{2kT}{W}\tau.$$

布朗转动

这种转动可按完全类似的方式处理：

$$J\ddot{\varphi}=-W\dot{\varphi}+\Phi,$$

$$\frac{J}{2}\overline{\dot{\varphi}^2}=\frac{m}{2}\overline{\dot{x}^2}=\frac{1}{2}kT.$$

导致

$$\overline{\varphi_t^2}=\frac{2kT}{W}t.$$

令

$$\Gamma_t=\int_0^t\Phi\mathrm{d}t,$$

如同洛伦兹理论一样，结果是

$$\overline{\Gamma_t^2}=2kTWt.$$

例：在没有电动势的闭合电路中的电流涨落。

$$L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}=-Ri+X,\quad i=\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}.$$

令 $G_t=\int_0^t X\mathrm{d}t$，如同在洛伦兹理论中一样进行计算：

$$\overline{G_t^2}=2RkTt,\quad \frac{1}{2}L\,\overline{i^2}=\frac{1}{2}kT,$$

$$\overline{(\Delta q)_t^2}=\frac{2kT}{R}t.$$

第四章　量子统计

§19. 黑体辐射理论

纯粹在热力学的基础上，就可能推导出下面两条定律①：

1. 总能密度的斯忒藩-玻耳兹曼定律：

$$u=\frac{E}{V}=aT^4;$$

2. 谱能密度的维恩位移定律：

$$\rho_\nu=\nu^3F\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

为了计算 $F(\nu/T)$，我们必须用统计方法，统计方法有振子法和简正模法两种.

a. 振子法

所谓振子是指能发射和吸收确定频率的力学系统(谐振子). 根据热力学，平衡辐射必须与这些振子的构造细节无关. 因此，我们可直接假定这些振子是谐振子：

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2q^2.$$

可以证明，与辐射联系的振子具有平均能量

$$\overline{E_\nu}=\frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu.$$

---

① 见 W. PAULI, *Lectures in Physics: Thermodynamics and the kinetic Theory of Gases*(M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1972). 有中译本，人民教育出版社出版.

此外，按照经典统计力学，平衡时有

$$\overline{E_\nu}=kT.$$

将其代入上式，得

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT,$$

这就是瑞利-琼斯公式. 立刻可以看出，这个公式是不正确的，因为$\int_0^\infty \rho_\nu \mathrm{d}\nu=\infty$（紫外灾难）.

为了克服这个危机，普朗克提出如下假说：

1. 振子能量只能取分立值：

$$E_n=E_0+n\varepsilon(\nu).$$

同时，辐射能量仅以小量 $n'e$ 被吸收和发射.

2. 下列关系式成立

$$\overline{E}-E_0=\frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu ①.$$

结果，统计力学的配分函数现在是求和而不是积分：

$$Z=\sum_n g_n \exp[-E_n/kT].$$

于是，第三个假说自然成立.

3. 态 n 的简并度是 g_n（即态 n 是 g_n 重简并的）.

与这些假说相对应，微正则系综要定义为

$$\text{常量}\times W_n=\begin{cases}1, & E<E_n<E+\mathrm{d}E,\\ 0, & \text{在其它情况下}.\end{cases}$$

而且，如果在能量壳中（考虑到每个态的权重）状态总数是 U，则熵是

$$S=k\ln U.$$

---

① 英译本误为 $\overline{E}-E_0=\frac{c^3}{8\pi\nu}\rho_\nu$. ——中译者注

用这些新概念，经典统计力学的其它所有公式仍然有效．对于普朗克振子的情况，记住态不可能是简并的①，于是，对每个振子我们得到

$$Z=\exp[-E_0/kT]\sum_n \exp[-n\varepsilon/kT]$$

$$=\exp[-E_0/kT]\frac{1}{1-\exp[-\varepsilon/kT]},$$

或

$$F=-kT\ln Z=E_0+kT\ln(1-\exp[-\varepsilon/kT]).$$

再取

$$\alpha=1/kT,$$

我们有

$$\bar{E}=\frac{\partial}{\partial\alpha}(\alpha F)=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z$$

或

$$\bar{E}=E_0+\frac{\varepsilon}{\exp[\alpha\varepsilon]-1}.$$

利用假说 2，我们得到

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{\varepsilon}{\exp[\varepsilon/kT]-1}.$$

这只有当 $\varepsilon=h\nu$

时，才具有维恩定律(其正确性由其热力学推导加以保证)的形式：

$$\rho_\nu=\nu^3F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

式中 h 是一个新的普适常量——作用量子．最后，

$$\rho_\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{\exp[h\nu/kT]-1},$$

---

① 见 W. Pauli, *Lectures in Physics: Wave Mechanics* (M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1972)．有中译本，人民教育出版社出版．

这就是辐射的普朗克定律，而

$$\overline{E}=E_0+\frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}.$$

注：与经典情况对比，量子统计力学表示式的量纲是正确的。让我们考虑 $h\nu \ll kT$ 的极限：

$$\exp[-h\nu/kT]=1-\frac{h\nu}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2+\cdots,$$

因此，

$$F=E_0+kT\ln\left[\frac{h\nu}{kT}\left(1-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)\right]$$

$$=E_0+kT\ln\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-\frac{1}{2}h\nu,$$

而

$$\overline{E}=E_0+kT-\frac{1}{2}h\nu.$$

对经典情况，我们得到

$$\overline{E}=kT \quad 和 \quad F=kT\left(\ln\frac{\nu}{kT}+常量\right).$$

我们现在证明，对于大的 T 渐近地有

$$Z_{量子}\sim Z_{经典}/h.$$

每个振子，

$$Z_{量子}=\sum_n \exp[-nh\nu/kT]\exp[-E_0/kT],$$

$$Z_{经典}=\int \mathrm{d}p\mathrm{d}q\exp[-H/kT].$$

首先对能量壳 $E<H<E+\mathrm{d}E$ 积分：

$$\omega\mathrm{d}E=\iint\limits_{E<H<E+\mathrm{d}E}\mathrm{d}p\mathrm{d}q=\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E.$$

利用

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2q^2=E,$$

我们得到

$$\Omega=\pi\sqrt{2mE}\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2}{m}E}=\frac{2\pi E}{\omega}=\frac{E}{\nu}.$$

所以,

$$\mathrm{d}\Omega=\omega\mathrm{d}E=\frac{\mathrm{d}E}{\nu}$$

而

$$Z_{经典}=\int\exp[-E/kT]\frac{\mathrm{d}E}{\nu};$$

$$Z_{量子}=\sum_n\exp[-nh\nu/kT]\exp[-E_0/kT]$$

$$\cong\int\exp[-xh\nu/kT]\mathrm{d}x=\int\exp[-E/kT]\frac{\mathrm{d}E}{h\nu}.$$

令U是能量壳中的态数,则有

$$U=\omega\mathrm{d}E/h,$$

这说明,对于线性谐振子,相空间中的态密度是 $1/h$. 这是一个普遍结果: 对于f个自由度的系统,相空间中的态密度,对于大T渐近地是

$$\rho=\frac{1}{h^f}.$$

因此,所有的经典配分函数必须乘以 h^{-f}.

对辐射来说零点能量 E_0 不重要; 但另一方面, 对于固体, 它却是重要的(见 § 20). 我们可以考虑两个假定: (1)$E_0=0$,(2)$E_0=\frac{1}{2}h\nu$. 根据第二个假定,出现在上述某些公式中的$-\frac{1}{2}h\nu$这一项可以消掉. 量子力学要求假定 2, 而这个假定给出了实验上已验证过的同位素间蒸气压差的正确结果(见 § 20).

b. 简正模法

我们考察边长为 l 的立方空腔的简正模. 对于方向余弦为 α_i 的波, 我们有

$$\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2=1 \quad \text{和} \quad \frac{\alpha_i}{\lambda}=\frac{s_i}{2l},$$

式中 s_1, s_2 和 s_3 是大于或等于零的整数, 而

$$\lambda=2l\frac{1}{\sqrt{s_1^2+s_2^2+s_3^2}}.$$

对每一组 (λ,α_i), 辐射腔中都有两个对应于两个偏振方向的简正模. 渐近地说, 对于 $\lambda\ll l$, 波数间隔 $(1/\lambda, 1/\lambda+\mathrm{d}(1/\lambda))$ 内的简正模的个数, 可由 s 空间的第一象限球壳层中的阵点数渐近地等于壳层体积:

$$\begin{aligned}N(\lambda,\lambda+\mathrm{d}\lambda)&=p\frac{1}{8}4\pi R^2\mathrm{d}R\\&=p\frac{4\pi}{8}(2l)^3\frac{1}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{\lambda}\right)\\&=p\frac{4\pi V}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{\lambda}\right)\end{aligned}$$

加以确定, 式中 p = 偏振因数, $R^2=\sum s_i^2$, $R=2l/\lambda$, $l^3=V$.

注意: (1)只要 $\lambda^3\ll V$, 这个公式对任意形式的空腔都是正确的(与表面积成正比的效应已忽略). (2)对任意色散定律这公式也是正确的.

作为特例, 考虑真空中的光:

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c}, \quad p=2,$$

$$N(\nu,\nu+\mathrm{d}\nu)=V\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu.$$

令 $\bar{E}_\nu$ 是热平衡时简正模的平均能量. 则

$$V\rho_\nu\mathrm{d}\nu=N(\nu,\nu+\mathrm{d}\nu)\bar{E}_\nu,$$

即

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\bar{E}_\nu.$$

如果把量子理论应用于简正模，那末我们得到

$$E_n=nh\nu,$$

它导致

$$\bar{E}_\nu=\frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}.$$

由此我们又得到普朗克定律，

$$\rho_\nu=\frac{\gamma\nu^3}{\exp[h\nu/kT]-1},$$

式中

$$\gamma\equiv\frac{8\pi h}{c^3}.$$

这个定律的某些推论是：

1. $\frac{h\nu}{kT}\gg1$： $\rho_\nu=\gamma\nu^3\exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]$ （维恩定律），

2. $\frac{h\nu}{kT}\ll1$： $\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT$ （瑞利-琼斯公式），

3. 总能密度是

$$u=\int_0^\infty\rho_\nu d\nu=\gamma\left(\frac{kT}{h}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}$$
$$=\gamma\left(\frac{kT}{h}\right)^4\zeta(4)\Gamma(4)①=\gamma\left(\frac{kT}{h}\right)^4\frac{\pi^4}{90}6.$$

所以，

$$u=aT^4,\quad a=\frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3}$$ （斯式潘-玻耳兹曼定律）.

---

① $\zeta(4)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}=\frac{\pi^4}{90}$是宗量为4的黎曼$\zeta$-函数；$\Gamma(4)=3!$是$\Gamma$-函数。——中译校注

由此并由普朗克公式，h 和 k 可分别确定为：

$$h=6.62\times 10^{-27}\mathrm{erg\cdot sec},$$

$$k=1.38\times 10^{-16}\mathrm{erg/K}①.$$

c. **涨落**

以 Σ 代替 $\int$ 并不改变统计力学的公式：

$$\overline{(\Delta E)^2}=kT^2\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=-k\left(\frac{\partial E}{\partial(1/T)}\right)_V=\frac{-k}{(\partial^2 S/\partial E^2)_V}.$$

就辐射情形而论还有一特殊的简化：对于小的分体积 V 这个公式也正确，因为粒子数并不提供新变量．所以，巨正则系综与正则系综相同．此外，公式分别对每个频率区间都有效；这是因为涨落象能量和熵一样是独立的：

$$\overline{(\Delta E_\nu)^2}=kT^2\left(\frac{\partial E_\nu}{\partial T}\right)_V=-k\left(\frac{\partial E_\nu}{\partial(1/T)}\right)_V=\frac{-k}{(\partial^2 S_\nu/\partial E_\nu^2)_V}.$$

由普朗克定律得

$$\frac{h\nu}{k}\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu}=\frac{h\nu}{kT}=\ln\left(1+\frac{\gamma\nu^3}{\rho_\nu}\right)=\ln\left(\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}+1\right)-\ln\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}.$$

令 $E_\nu=\rho_\nu \mathrm{d}\nu V$ 和 $S_\nu=s_\nu \mathrm{d}\nu V$，我们得到

$$\frac{h\nu}{k}\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu}=\frac{h\nu}{k}\frac{\partial s_\nu}{\partial \rho_\nu}=\ln\left(\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}+1\right)-\ln\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}$$

$$=\ln(\rho_\nu+\gamma\nu^3)-\ln\rho_\nu.$$

所以，

$$s_\nu=\frac{k}{h\nu}[(\rho_\nu+\gamma\nu^3)\ln(\rho_\nu+\gamma\nu^3)-\rho_\nu\ln\rho_\nu-\gamma\nu^3\ln\gamma\nu^3]$$

或

$$s_\nu=\frac{k}{h\nu}\left[(\rho_\nu+\gamma\nu^3)\ln\left(\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}+1\right)-\rho_\nu\ln\left(\frac{\rho_\nu}{\gamma\nu^3}\right)\right].$$

---

① 德英两种文本均无此式，疑有遗漏．——中译者注

我们得到涨落

$$\overline{(\Delta E_\nu)^2}=-\left[\frac{\partial(1/kT)}{\partial E_\nu}\right]^{-1}=-\mathrm{d}\nu V\left[\frac{\partial(1/kT)}{\partial\rho_\nu}\right]^{-1},$$

$$\frac{\partial(1/kT)}{\partial\rho_\nu}=\frac{1}{h\nu}\frac{\partial}{\partial\rho_\nu}[\ln(\rho_\nu+\gamma\nu^3)-\ln\rho_\nu]$$

$$=\frac{1}{h\nu}\left[\frac{1}{\rho_\nu+\gamma\nu^3}-\frac{1}{\rho_\nu}\right]=\frac{1}{h\nu}\frac{-\gamma\nu^3}{\rho_\nu(\rho_\nu+\gamma\nu^3)}.$$

所以，

$$\overline{(\Delta E_\nu)^2}=\left(\rho_\nu h\nu+\rho_\nu^2\frac{h\nu}{\gamma\nu^3}\right)\mathrm{d}\nu V$$

或

$$\overline{(\Delta E_\nu)^2}=\left[\rho_\nu h\nu+\frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu^2\right]\mathrm{d}\nu V.$$

这个公式是由爱因斯坦得到的．$h=0$ 时(瑞利-琼斯)，只存在第二项．它表示干涉涨落①．如果我们从维恩定律出发，或者把光看成经典理想光子气，就只存在第一项；在后一情况中，我们把光看成是以光速运动的能量为 $h\nu$ 的微粒．

假使那样，令 U 等于 ν 和 $\nu+\mathrm{d}\nu$ 间的光子数；$E_\nu=Uh\nu$．于是根据 § 7c，

$$\overline{(\Delta E_\nu)^2}=(h\nu)^2\,\overline{\Delta U^2}=(h\nu)^2U=h\nu E_\nu,$$

正是上面公式的第一项．

爱因斯坦公式的另一写法如下：

简正模的数目是 $\qquad N=\dfrac{8\pi\nu^2\mathrm{d}\nu}{c^3}V.$

每个简正模的能量是 e_ν： $\qquad E_\nu=e_\nu N.$

于是

$$\overline{(\Delta E)^2}=Ne_\nu(h\nu+e_\nu).$$

---

① 见 H. A. Lorentz, *Les Théories Statistiques en Thermodynamique* (B. G. Teubner, Leipzig, 1916).

d. **色散媒质中的辐射**

令 $n=n(\lambda)$ 是折射率，$v=c/n$ 是相速度，

$$U=\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}(1/\lambda)}=\frac{c}{n}\left(1+\frac{\lambda}{n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right)$$

是波群速度，而 $\lambda=c/n\nu$ 是波长. 则 ν 和 $\nu+\mathrm{d}\nu$ 间的简正模数是

$$\begin{aligned}N&=V\frac{8\pi}{\lambda^3}\mathrm{d}\left(\frac{1}{\lambda}\right)\\&=V\frac{8\pi\nu^2\mathrm{d}\nu}{c^3}\frac{n^3}{1+(\lambda/n)(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda)}\\&=V\frac{8\pi\nu^2\mathrm{d}\nu}{v^2U}.\end{aligned}$$

所以，

$$\rho_\nu=(\rho_\nu)_{真空}\frac{n^3}{1+(\lambda/n)(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda)}=(\rho_\nu)_{真空}\frac{c^3}{v^2U}.$$

§ 20. 固体理论

我们用的固体模型是由N个质点(原子)耦合而成. 这样一种晶格有 $3N$ 个简正模. 可以证明，这些振动总是具有波的形态，因为存在着晶格结构所要求的平移群. 例如，对于晶格常数为 d 的立方晶格，我们有

$$u_{n_1n_2n_3}=A\exp\left[2\pi i\left\{\frac{d}{\lambda}(n_1\alpha_1+n_2\alpha_2+n_3\alpha_3-\nu t)\right\}\right].$$

类似于 § 19，对 α_i 的条件是

$$\frac{2\pi}{\lambda}\alpha_i l=s_i.$$

这一情况中的特殊差别在于只有有限数目的简正模. 可是，对于 $l\gg\lambda\gg d$，系统实际上是个连续体，它的简正模是弹性振动. 即

$$\nu=\frac{1}{\lambda}v_{l,t},$$

式中 v_t 是横波速度($p=2$), v_l 是纵波速度($p=1$). 若

$$\frac{3}{v^3}\cong\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3},$$

则频率区间 $\mathrm{d}\nu$ 中简正模的数目是

$$\mathscr{N}=V\frac{12\pi}{v^3}\nu^2\mathrm{d}\nu.$$

对于小的 λ 这些考虑是不成立的. 在那种情况下, 有依存于具体的晶格结构并满足简正模总数等于 $3N$ 的色散. 依照德拜, 一个足够的近似是保持我们的分布到某一 ν_D 并在这个频率将它截止:

$$\frac{12\pi V}{v^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\mathrm{d}\nu=3N.$$

这意味着

$$\nu_D^3=\frac{3Nv^3}{4\pi V}.$$

消去 v, 我们得到

$$\mathscr{N}=\frac{9N}{\nu_D^3}\nu^2\mathrm{d}\nu.$$

利用简正模的量子理论并由统计力学, 得

$$\overline{E}_\nu=E_{0\nu}+\frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}.$$

所以,

$$\sum_\nu\overline{E}_\nu\mathscr{N}=\overline{E}=\frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\mathrm{d}\nu\left(E_{0\nu}+\frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}\right).$$

***a*. 高温: $h\nu_D/kT\ll1$**

让我们对任意函数 $f(\nu)$, 定义 $\widetilde{f(\nu)}$ 为

$$\widetilde{f(\nu)}\equiv\frac{3}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2f(\nu)\mathrm{d}\nu.$$

于是，

$$\bar{E}=3N\left(\widetilde{E}_{0\nu}+\widetilde{\frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}}\right).$$

对于 $h\nu_D/kT\ll 1$，有

$$\bar{E}=3NkT+3N\left(\widetilde{E}_{0\nu}-\frac{h\tilde{\nu}}{2}\right).$$

自由能是

$$F^*=\sum_\nu F_\nu\mathcal{N}$$

$$=\frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\mathrm{d}\nu\left\{E_{0\nu}+kT\ln\left(1-\exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]\right)\right\}.$$

对于 $h\nu_D/kT\ll 1$，有

$$F^*=3NkT\ln\widetilde{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}^{①}+3N\left(\widetilde{E}_{0\nu}-\frac{h\tilde{\nu}}{2}\right).$$

b. 低温：$h\nu_D/kT\gg 1$

由于指数衰减非常快，只有最小的 ν 值才有贡献．所以，我们可从 0 到∞积分：

$$\bar{E}-E_0=3N\frac{3}{\nu_D^3}\int_0^\infty\frac{h\nu^3\mathrm{d}\nu}{\exp[h\nu/kT]-1}$$

$$=\frac{9N}{\nu_D^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4h\frac{\pi^4}{15},$$

式中 $E_0=3N\widetilde{E}_{0\nu}$．

利用 $\Theta_D\equiv\dfrac{h\nu_D}{k}$ 和 $Nk=R$，结果是

$$\bar{E}-E_0=\frac{3\pi^4}{5}\frac{RT^4}{\Theta_D^3}.$$

所以，

---

① 英译本有误．——中译者注

$$\frac{c_v}{R}=\frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad (T^3\text{律}).$$

c. 一般情况

定义

$$F(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi-1}.$$

对于 x 的两种极值，我们有

$$x\ll 1:\ F(x)\simeq 1,$$

$$x\gg 1:\ F(x)\simeq (3/x^3)(\pi^4/15).$$

利用 F，我们可将 $\bar{E}-E_0$ 写成

$$\bar{E}-E_0=3RTF\left(\frac{\Theta_D}{T}\right).$$

没有一种极限情况是和我们任意定义的 ν_D 有关. 在低温下，大的 ν 值无意义，而在高温时，我们简单地有能量均分. 正是由于这个理由，德拜近似是一个很好的近似.

d. 自由能(忽略零点能量)

$$F_\nu=3NkT\ln(1-\exp[-h\nu/kT]),①$$

$$F^*=\sum_\nu F_\nu\mathcal{N}$$

$$=3NkT\frac{3}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\ln(1-\exp[-h\nu/kT])\nu^2 d\nu. ②$$

定义

$$\frac{h\nu}{kT}\equiv y \quad 和 \quad \frac{h\nu_D}{kT}\equiv x=\frac{\Theta_D}{T},$$

并分部积分，得

$$F^*=3NkT\frac{3}{x^3}\int_0^x\ln(1-\exp[-y])y^2 dy=3NkTG(x).$$

函数 $G(x)$定义如下:

①② 德、英文本均都有误.——中译校注

$$G(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x \ln(1-\exp[-y])y^2\mathrm{d}y$$

$$=\frac{3}{x^3}\ln(1-\exp[-y])\frac{y^3}{3}\bigg|_0^x$$

$$-\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{y^3}{3}\frac{\exp[-y]}{1-\exp[-y]}\mathrm{d}y$$

$$=\ln(1-\exp[-x])-\frac{1}{3}\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{y^3}{e^y-1}\mathrm{d}y$$

$$=\ln(1-\exp[-x])-\frac{1}{3}F(x),$$

$$xG'(x)=F(x).$$

由此得

$$F^*=3NkTG\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

$$=3NkT\left[\ln(1-\exp[-\Theta_D/T])-\frac{1}{3}F\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right].$$

对于 $T\ll\Theta_D$，这意味着 $x\gg1$，

$$G(x)\sim-\frac{1}{3}F(x)\sim-\frac{\pi^4}{15}\frac{1}{x^3}.$$

所以，

$$F^*=-\frac{\pi^4}{5}Nk\frac{T^4}{\Theta_D^3}+E_0.$$

e. 熵

在 $T\ll\Theta_D$ 的近似中，

$$S^*=\frac{4\pi^4}{5}R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3.$$

注：(1) 符号 F^* 中的星号表示 F^* 是由 $F+kT\ln N!$（见§14*a*）定义的自由能．就是说，它不包括由分子交换引起的项．根据这个理由，在零度下的 S^* 是零，正好对应于能斯脱定理（见§22*b*）．

(2) 在低温时，固体类似于黑体，这时代替斯忒藩-玻耳兹曼常数 a 的是

$$3\pi^4 R/(5V\Theta_D^3).$$

***f*、零点能量 E_0**

如果我们用 h^3 除相空间中的元胞体积，则可得到理想单原子气体的如下结果①：

$$\mu_g = \frac{\partial F^*}{\partial N_g} = kT\left(\ln p_g - \frac{5}{2}\ln T - i\right),$$

$$p_g = \frac{kTN_g}{V_g},$$

$$i = \ln[(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} h^{-3}].$$

令 $e_0 = E_0/N_{固体}$ = 固体每个振子的零点能量．于是，对于 $T \gg \Theta_D$，

$$\mu_{固体} = 3kT\widetilde{\ln\frac{h\nu}{kT}} - \frac{3}{2}h\tilde{\nu} + e_0.$$

能量 e_0 包含两部分：(1) 汽化热，$-\lambda_0$，(2) 振子零点能量，$\tilde{e}_{0\nu}$.

$$e_0 = -\lambda_0 + \tilde{e}_{0\nu}.$$

由 $\mu_{固体} = \mu_g$ 得蒸气压强：

$$\ln p = +\frac{5}{2}\ln T + i + 3\widetilde{\ln\frac{h\nu}{k}} - \frac{\lambda_0}{kT} + \frac{1}{kT}\left(\tilde{e}_{0\nu} - \frac{3}{2}h\tilde{\nu}\right).$$

对于不同的同位素，ν 值不同，但 λ_0 值一样：

$$\lambda_0' = \lambda_0,\quad \nu_D'/\nu_D = \sqrt{M/M'}\left(因\ E_{势} = \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2 r^2 = E_{势}'\right).$$

在高温下，若 $\tilde{e}_{0\nu} \neq \frac{3}{2}h\tilde{\nu}$，则不同的同位素将有不同的蒸气压强．由于这与实验事实不符，故断定对三维谐振子[A-6]

$$e_{0\nu} = \frac{3}{2}h\nu.$$

---

① 见 W. PAULI, *Thermodynamics*．有中译本，人民教育出版社出版．

然而，这却与量子力学相符. 因此对于 $\Theta_D \ll T$,

$$\ln p = +\frac{5}{2}\ln T + i + 3\ln\widetilde{\frac{h\nu}{k}} - \frac{\lambda_0}{kT}.$$

对于 $\Theta_D \gg T$, 因 $\Theta_D\sqrt{M} \simeq \Theta'_D\sqrt{M'}$，这个结果是不正确的.

§ 21. 绝热不变量

就辐射腔的绝热压缩而言，可以证明[A-7]

$$\frac{E_\nu}{\nu} = \frac{E'_{\nu'}}{\nu'}.$$

厄伦费斯特(Ehrenfest) 作了一般的假定：系统的量子态不因绝热变化而改变. 按这个假定，量子条件应表述为

$$nh = f(E, a_1, a_2, \cdots),$$

式中 f 是一个绝热不变量.

a. 绝热不变量的性质

令哈密顿函数是 $H(p, q; a_1, a_2, \cdots)$，其中 a_i 是绝热可变参量;

$$\dot{p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial q}\right)_a,$$

$$\dot{q} = +\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_a.$$

(没有涉及 $\dot{a}_i$，因为假定它们是微小的). 所以，

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \sum_i\left(\frac{\partial H}{\partial a_i}\right)_{p,q}\cdot\dot{a}_i.$$

对于周期运动

$$\overline{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}} = \sum_i\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a_i}\right)}_{p,q}\dot{a}_i.$$

既然 f 是绝热不变量，

$$\overline{\mathrm{d}f/\mathrm{d}t} = 0,$$

而

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial f}{\partial E}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}+\sum_i\frac{\partial f}{\partial a_i}\dot{a}_i;$$

所以,绝热不变性的条件是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a_i}\right)}_{p,q}+\left(\frac{\partial f}{\partial a_i}\right)=0.$$

b. 例

1. 线性振子

$$\left.\begin{array}{l}H=\dfrac{p^2}{2m}+\dfrac{m}{2}\omega^2q^2\\ a_1=\omega,\ a_2=m\end{array}\right\}\frac{\partial H}{\partial\omega}=m\omega q^2=\frac{2E_{势}}{\omega},$$

$$2\bar{E}_{动}=q\overline{\frac{\partial H}{\partial q}}=p\overline{\frac{\partial H}{\partial p}}=2\bar{E}_{势},\quad \bar{E}_{动}=\bar{E}_{势}=\frac{1}{2}E.$$

故

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial\omega}}=\frac{2\bar{E}_{势}}{\omega}=\frac{E}{\omega}.$$

容易证明 $f=E/\omega$ 是绝热不变量:

$$\frac{\partial H}{\partial m}=-\frac{p^2}{2m^2}+\frac{1}{2}\omega^2q^2=\frac{1}{m}(-E_{动}+E_{势})=0.$$

2. 直线上的非相对论性粒子

$$H=p^2/2m.$$

作用在壁上的力(图 21.1)是

$$K=\frac{v}{2l}2mv=\frac{mv^2}{l}=\frac{2E}{l},$$

$$\delta E=-K\delta l=-\frac{2E\delta l}{l}.$$

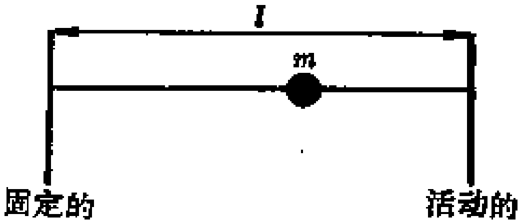


图 21.1

所以,

$$El^2=常量.$$

若改变其质量,得

$$\delta E=-E\delta m/m$$

或

$$Em = 常量.$$

故

$$Eml^2 = 常量.$$

系统的能量壳是(见图 21.2)

$$d\Omega = 2l\,dp.$$

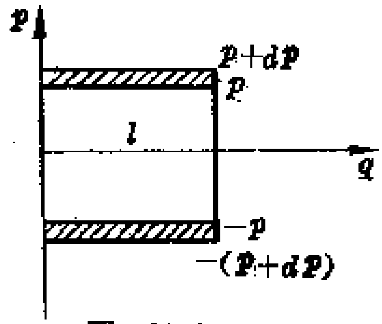


图 21.2

可是,对于 $nh = 2l|p|$,相空间中的态密度是 $1/h$. 所以,

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8ml^2}.$$

由以上考虑, 这的确是绝热不变的. 满足两个条件的最一般的方式是用 $f(n)$ 代替 n, 这里

$$\lim_{n\to\infty}\frac{f(n)}{n} = 1①.$$

3. 直线上的相对论性粒子

$$K = 2pv/2l,$$

$$v\delta p = \delta E = -K\delta l = -\frac{v}{2l}2p\delta l, \qquad \frac{\delta p}{p} + \frac{\delta l}{l} = 0.$$

所以,

$$pl = 常量.$$

绝热不变性条件和关于态密度的条件仍然满足, 因为 $2l|p| = nh$. 只是能量本征值变为:

$$E_n = c\sqrt{m^2c^2 + \frac{n^2h^2}{4l^2}}.$$

在 $m\to 0$ 的极限情况下,我们有 $v \doteq c$ 和 $E/p = c$. 所以,

$$E_n = c\frac{nh}{2l}$$

(如对辐射腔), 和

① 英译本此处误为 $\lim_{n\to 0}$. ——中译者注

$$El=\text{常量}.$$

对于辐射，

$$\lambda=2l\frac{1}{n}\quad\text{或}\quad\frac{1}{\lambda}=\frac{n}{2l}.$$

与极限相对论性情况相比较，

$$p=\frac{h}{\lambda}\quad\text{和}\quad E=\frac{hc}{\lambda}=h\nu.$$

这些方程是德布罗意的出发点.

§ 22. 蒸气压·能斯脱定理

对于单原子气体，有(见 § 20)

$$\mu=kT\left\{\ln p-\frac{5}{2}\ln T-i\right\}+E_0,$$

$$i=\ln\left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right),$$

式中 E_0 是每个原子的零点能量.

对于双原子气体，我们已不能再用经典方法计算，因为绕对称轴的转动自由度通常必须认为是冻结的. 另一方面，在室温下，我们通常可以用其它两个自由度作经典的计算. 在那种情况，对每个分子我们有：

$$Z_{\text{转动}}=\frac{1}{h^2}\int\exp\left[-\frac{1}{kT}\frac{1}{2A}(\pi_1^2+\pi_2^2)\right]d\pi_1 d\pi_2\sin\theta d\theta d\varphi$$
$$=\frac{8\pi^2AkT}{h^2}.$$

对三原子或多原子气体，我们得到

$$Z_{\text{转动}}=\frac{1}{h^3}\int\exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\frac{\pi_1^2}{A_1}+\frac{\pi_2^2}{A_2}+\frac{\pi_3^2}{A_3}\right)\right]d\pi_1 d\pi_2 d\pi_3\sin\theta d\theta d\varphi d\psi$$

$$=\frac{1}{h^3}(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}(A_1A_2A_3)^{\frac{1}{2}}\times 4\pi\times 2\pi.$$

对于具有两个或更多个全同原子的分子则有另一复杂问题. 为了说明这一点,我们考虑气体中的离解平衡. 设分子的类型是 $M=(C_1)_{p_1}(C_2)_{p_2}$; 即,设它由 p_1 个 C_1 型的原子和 p_2 个 C_2 型的原子组成. 设有 N 个 M 型的分子, N_1 个 C_1 型和 N_2 个 C_2 型的自由原子. 令 C_1 是 C_1 型的原子总数, C_2 是 C_2 型原子的总数; C_1 和 C_2 是定数:

$$N_1+p_1N=C_1,$$

$$N_2+p_2N=C_2.$$

$$\exp[-F/kT]=\exp[-F_M/kT]$$
$$\times\exp[-F_1/kT]\exp[-F_2/kT]P.$$

因子 $1/h^f$ 认为已经合并到 $\exp[-F/kT]$ 中去了. 组合因子 P 等于 N_1、N_2 和 N 保持不变所组成的不同系统的数目:

$$P=\frac{\text{全同原子的排列数}}{\text{内部排列数}}$$

$$=\frac{C_1!C_2!}{N!N_1!N_2!\sigma^N}.$$

分母中的 σ 称为对称数. 它是由转动一个分子产生的全同原子的排列数. 换言之,它是分子的等效取向数或是 M 的对称群的阶数. 例如,

$$HCl:\quad \sigma=1,$$

$$H_2:\quad \sigma=2,$$

$$CH_4:\quad \sigma=12.$$

令 $i=1$ 和 2, 并定义

$$\exp[-F^*/kT]\equiv\frac{1}{C_1!C_2!}\exp[-F/kT],$$

$$\exp[-F_i^*/kT]\equiv\frac{1}{N_i!}\exp[-F_i/kT],$$

和

$$\exp[-F_M^*/kT]\cong\frac{1}{N!\sigma^N}\exp[-F_M/kT].$$

我们得到

$$\exp[-F^*/kT]=\exp[-F_M^*/kT]\exp[-F_1^*/kT]\times\exp[-F_2^*/kT].$$

将这应用于蒸气压强问题，象对单原子气体那样，对多原子气体我们得到相同的 μ，但下面两个修改除外：

1. $\frac{5}{2}\ln T\to(c_p/R)\ln T$，式中

$$\frac{c_p}{R}=1+\frac{1}{2}f\begin{cases}=\frac{5}{2}\ \text{(单原子的)},\\=\frac{7}{2}\ \text{(双原子的)},\\=4\ \text{(三原子的)}.\end{cases}$$

2. 量 i 是不同的：

$$\mu=kT\left\{\ln p-\left(1+\frac{1}{2}f\right)\ln T-i\right\}+E_0,$$

单原子的：
$$i=\ln\left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right),$$

双原子的：
$$i=\ln\left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\frac{8\pi Ak}{\sigma h^2}\right),$$

三原子或多原子的：

$$i=\ln\left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}}{h^3}\frac{8\pi^2(2\pi k)^{\frac{3}{2}}(A_1A_2A_3)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}\right).$$

a. **应用**

1. 固体-气体蒸汽压曲线：利用

$$\mu_{\text{固体}}=E_0+kT\frac{9}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\mathrm{d}\nu\ln\left(1-\exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]\right)$$

和初始条件，我们可以计算这条曲线.

2. 气体中的化学平衡：

$W^*(N_1, N_2, N)$

$=$常量$\times \exp\left[-\frac{1}{kT}[F^*(N)+F_1^*(N_1)+F_2^*(N_2)]\right]$.

对于最可几分布，得

$\delta \ln W^*=0$，当 $\delta N_1=-p_1\delta N$ 和 $\delta N_2=-p_2\delta N$ 时. 于是，

$$\mu_1\delta N_1+\mu_2\delta N_2+\mu_M\delta N=0$$

或

$$\mu_M-p_1\mu_1-p_2\mu_2=0,$$

这和用热力学得到的结果一样. 因而，我们现在知道了 μ 中的常数. 此外，用这种方法也可能计算涨落.

b. 量子理论和能斯脱定理

能斯脱定理，即绝对零度时一切物体都有相同的熵(可归一化为零的)，蕴含着关于相空间中量子态密度的某种性质. 我们有

$$F=-kT\ln Z \text{ 和 } Z=\sum_n g_n \exp[-E_n/kT],$$

式中曾假定态 n 的简并度为 g_n. 若系统是有限的，则只有分立的本征值. 令 E_0 是最低的本征值，而 E_1 是次最低的本征值. 对于 $kT \ll E_1-E_0$，我们可作下面的计算：

$$Z=\exp[-E_0/kT]g_0\left(1+\frac{g_1}{g_0}\exp\left[-\frac{E_1-E_0}{kT}\right]+\cdots\right),$$

$$\ln Z=-\frac{E_0}{kT}+\ln g_0+\frac{g_1}{g_0}\exp\left[-\frac{E_1-E_0}{kT}\right]+\cdots,$$

$$F=E_0-kT\ln g_0-kT\frac{g_1}{g_0}\exp\left[-\frac{E_1-E_0}{kT}\right],$$

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=k\ln g_0+\left(k+\frac{E_1-E_0}{T}\right)\frac{g_1}{g_0}\exp\left[-\frac{E_1-E_0}{kT}\right].$$

令 $T\to 0$，得

$$S=k\ln g_0.$$

所以，能斯脱定理要求 $g_0=1$. 这表示

1. 最低态不是简并的；
2. 最低态是充分地与次最低态隔开的.

§ 23. 黑体辐射的爱因斯坦理论

振子法的缺陷是

1. $E_\nu=(c^3/8\pi\nu^2)\rho_\nu$ 是一个经典公式；
2. 分子不是振子.

我们现在取一个能量本征值为 E_1、E_2、…的任意系统. 但我们既不规定选择定则也不规定简并度. 另一方面，我们利用玻尔频率条件：

$$E_n-E_m=h\nu_{nm}.$$

爱因斯坦① 引入了统计地描述系统行为的跃迁几率：

$$(E_n>E_m)\begin{cases}\text{自发发射} & n\to m:\ A_m^n,\\ \text{感应发射} & n\to m:\ B_m^n\rho_\nu,\\ \text{吸\quad 收} & m\to n:\ B_n^m\rho_\nu.\end{cases}$$

在时间间隔 dt 内的跃迁数由下式给出：

$$n\to m\qquad (A_m^n+B_m^n\rho_\nu)N_n dt=dZ_{n\to m},$$

$$m\to n\qquad B_n^m\rho_\nu N_m dt=dZ_{m\to n}.$$

假定热平衡：

$$N_n=g_nC\exp[-E_n/kT],$$

$$dZ_{n\to m}=dZ_{m\to n}.$$

所以，

$$g_n(A_m^n+B_m^n\rho_\nu)\exp[-E_n/kT]=g_mB_n^m\rho_\nu\exp[-E_m/kT],$$

① *Physik. Zeitschr.* 18, 121(1917).

$$A_m^n=\rho_\nu\left(-B_m^n+\frac{g_m}{g_n}B_n^m\exp\left[(E_n-E_m)/kT\right]\right).$$

将$(E_n-E_m)/h=\nu$代入，得

$$\rho_\nu=\frac{A_m^n/B_m^n}{(g_mB_n^m/g_nB_m^n)\exp[h\nu/kT]-1}.$$

对高温情况，如果我们要求该式约化为瑞利-琼斯定律(见§19a)，则

(1) $$g_mB_n^m=g_nB_m^n,$$

(2) $$\frac{A_m^n}{B_m^n}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

对于任意温度，由此可立即得到普朗克定律．分别计算A_m^n、B_m^n和B_n^m的问题只能用量子力学解决．

辐射和物质间的动量传递

我们考虑粒子在辐射场中经历的布朗运动．根据第三章的结果，有

$$G_x=\int_0^\tau X\mathrm{d}t,\quad \bar{G}_x=0,\quad \bar{G}_x^2=2kTW\tau.$$

1．计算作用于辐射场中缓慢运动的粒子上的阻力W．用K表示辐射的静止系统而用K'表示粒子的静止系统．对于K中$n\to m$跃迁，在吸收时的反冲动量是

$$\frac{h\nu}{c}\cos\theta=\frac{E_n-E_m}{c}\cos\theta,$$

式中θ是光子与粒子动量间的夹角；在发射时的反冲动量是

$$\frac{-h\nu}{c}\cos\theta.$$

定义S为

$$S=g_n\exp[-E_n/kT]+g_m\exp[-E_m/kT]+\cdots.$$

粒子在态n中住留的时间分数是

$$g_n\exp[-E_n/kT]S,$$

在态m中住留的时间分数是

$$g_m\exp[-E_m/kT]/S.$$

立体角 dΩ' 中的吸收和发射数分别是

$$\frac{1}{S}g_m\exp[-E_m/kT]B^m_n\rho'_\nu\frac{d\Omega'}{4\pi}$$

和

$$\frac{1}{S}g_n\exp[-E_n/kT]B^n_m\rho'_\nu\frac{d\Omega'}{4\pi}.$$

(注意，撤是对系统 K' 说的，而 ρ'_ν① 不是各向同性的)．令

$$\nu_0=(E_n-E_m)/h.$$

于是，

$$-Wv=\frac{h\nu_0}{cS}g_nB^n_m(\exp[-E_m/kT]-\exp[-E_n/kT])$$
$$\times\int\rho'_\nu(\theta')\cos\theta'\frac{d\Omega'}{4\pi}.$$

不加证明，我们指出下列关系式成立[A-7]：

$$\frac{\rho'_{\nu'}}{\nu'^3}=\frac{\rho_\nu}{\nu^3}.$$

此外，到 v/c 的一级近似，我们有如下的多普勒频移

$$\nu=\nu'\left(1+\frac{v}{c}\cos\theta'\right).$$

所以，

$$\rho'_{\nu'}=\left(1+\frac{v}{c}\cos\theta'\right)^{-3}\rho_{[1+(v/c)\cos\theta']\nu'},$$

$$\rho'_{\nu_0}\cong\left(1-3\frac{v}{c}\cos\theta'\right)\left[\rho_{\nu_0}+\left(\frac{\partial\rho_\nu}{\partial\nu}\right)_0\nu_0\frac{v}{c}\cos\theta'\right]$$

$$\cong\rho_{\nu_0}+\frac{v}{c}\cos\theta'\left[\nu_0\left(\frac{\partial\rho_\nu}{\partial\nu}\right)_0-3\rho_{\nu_0}\right],$$

$$\int\rho'_{\nu_0}\cos\theta'\frac{d\Omega'}{4\pi}=-\frac{v}{c}\left\{\rho_{\nu_0}-\frac{1}{3}\nu_0\left(\frac{\partial\rho_\nu}{\partial\nu}\right)_0\right\}$$

① 英译本误为 ρ_ν．——中译者注

$$= -\frac{v}{c}\left\{\left(-\frac{\nu^4}{3}\right)\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\frac{\rho_\nu}{\nu^3}\right)\right\}_{\nu=\nu_0}.$$

于是，再以 ν 代替 ν_0，并交换 n 和 m，我们得到

$$W = \frac{\overline{h\nu}}{c^2}\frac{1}{S}g_m B_n^m \exp[-E_m/kT](1-\exp[-h\nu/kT])$$

$$\times\left[-\frac{\nu^4}{3}\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\frac{\rho_\nu}{\nu^3}\right)\right].$$

平衡时，我们有普朗克公式，

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{\exp[h\nu/kT]-1};$$

$$-\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\frac{\rho_\nu}{\nu^3}\right) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\exp[h\nu/kT]}{(\exp[h\nu/kT]-1)^2}\frac{h}{kT}$$

$$= \frac{1}{\nu^3}\rho_\nu\frac{h}{kT}\frac{\exp[h\nu/kT]}{\exp[h\nu/kT]-1},$$

$$W = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2\frac{1}{kT}\frac{g_m}{S}\exp[-E_n/kT]B_n^m\rho_\nu,$$

$(g_m/S)\exp[-E_n/kT]B_n^m\rho_\nu$ = 每秒钟的吸收数 $=\frac{1}{2}Z$（Z = 每秒钟一切过程的总数）. 因此

$$W = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2\frac{1}{2kT}Z.$$

2. $\overline{G^2}$的计算

$$\overline{G^2} = 2kTW\tau = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 Z\tau,$$

式中 $Z\tau$ = 在时间 τ 内一切跃迁（感应发射和自发发射加上吸收）的总数.

说明　包括自发发射在内的每一次跃迁给予原子 $h\nu/c$ 的反冲动量：

$$\overline{G^2} = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2\overline{\cos^2\theta}\,Z\tau = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 Z\tau.$$

因此，我们不得不把反冲作用赋予甚至是自发发射过程．这与干涉的观测矛盾，由这种观测可知球面波是能够相干的．

这一佯谬由注意到下述事实就能解决：即反冲动量的测量要求精确知道粒子的动量．根据海森堡测不准原理[①]，精确知道动量就会排斥对于干涉观测应该需要的位置的精确知识．

§ 24. 全同粒子的量子统计

对于辐射的情况，只要给出每个简正模的能量 $n_s h\nu_s$，态就完全确定．用粒子的语言，这表示给出 s 态中的光子数 n_s．人们可以试图对理想气体的情况引用同样的描述．令"态"这个词表示原子的态，而用"元胞"表示整个系统的态．根据我们以前的考虑(见§ 7)，对于一确定的系统(n_s)，有

$$P=\frac{n!}{n_1!n_2!\cdots n_s!\cdots}$$

个不同的元胞．

如果我们考虑辐射，那末，由于辐射的波动本性，情况是不同的．以物质的波动本性为指导，我们可以把对辐射使用过的作法用到气体上试一试．

对于低密度，以致对所有 s, $n_s\to 0$ 或 1，我们有 $P\to N!$．于是态密度是

$$\frac{1}{N!h^{3N}}\text{ 而不是 }\frac{1}{h^{3N}}.$$

在粒子图象中，就有粒子不再是统计独立的结果．例如，考虑有 A、B 两个态和两个粒子的情况．

① 见 W. Pauli, *Wave Mechanics*．有中译本，人民教育出版社出版．

		统计权重		
n_A	n_B	B.E.	统计独立性	F.D.
0	2	1	1	0
1	1	1	2	1
2	0	1	1	0

在这里所考虑的"对称态的统计"或玻色-爱因斯坦统计（B.E.）的情况下，粒子有凝聚成集团的倾向.

此外，还有"反对称态的统计"或费密-狄拉克统计(F.D.)，对这个统计来说，n_s 被限定为仅有 0 和 1 两个值. 这种情况显然粒子是相互排斥的.

就辐射而论，粒子总数是不确定的. 为了尽可能保持与辐射的类比，我们从巨正则系综入手(见 § 14). 于是我们不必写 N_1，因为现在认为粒子是不可分辨的.

$$W^*(n_1, n_2, \cdots, n_s, \cdots) = \exp[\alpha\{\Omega + \mu N - E(n_1, \cdots, n_s, \cdots)\}].$$

对于辐射，必须令这个公式中的 μ 等于零，因为 N 不是一个独立变量.

现在我们考虑理想气体. 令 ε_s = 元胞 s 中的能量. 于是，

$$E = \sum_s n_s \varepsilon_s,$$

$$N = \sum_s n_s,$$

而

$$W^* = \exp[\alpha\Omega] \prod_s \exp[\alpha(\mu - \varepsilon_s) n_s].$$

由 $\Sigma W^* = 1$ 得

B.E.： $n_s = 0, \cdots, \infty$；　$1 = \exp[\alpha\Omega] \prod_s \dfrac{1}{1 - \exp[\alpha(\mu - \varepsilon_s)]}$,

F. D.: $n_s=0, 1$: $$1=\exp[\alpha\Omega]\prod_s\{1+\exp[\alpha(\mu-\varepsilon_s)]\}.$$

所以，

B. E.: $$\alpha\Omega=\sum_s\ln\{1-\exp[\alpha(\mu-\varepsilon_s)]\},$$

F. D.: $$\alpha\Omega=-\sum_s\ln\{1+\exp[\alpha(\mu-\varepsilon_s)]\}.$$

由 $N=-\partial\Omega/\partial\mu$ 得

B. E.: $$N=\sum_s\frac{1}{\exp[-\alpha(\mu-\varepsilon_s)]-1},$$

F. D.: $$N=\sum_s\frac{1}{\exp[-\alpha(\mu-\varepsilon_s)]+1}.$$

从$N>0$的要求，我们看到

B. E.: $$-\infty\leqslant\alpha\mu\leqslant 0,$$

F. D.: $$-\infty<\alpha\mu<+\infty.$$

由 $S=-(\partial\Omega/\partial T)$，得

B. E.:, F. D.: $$S=-\frac{\Omega}{T}-\frac{1}{T}\sum_s\frac{\exp[\alpha(\mu-\varepsilon_s)]}{1\mp\exp[\alpha(\mu-\varepsilon_s)]}(\mu-\varepsilon_s),$$

B. E.:, F. D.: $$S=\frac{-F+E}{T}=\frac{-\Omega-\mu N+E}{T},$$

式中

$$E=\sum_s\frac{\varepsilon_s}{\exp[-\alpha(\mu-\varepsilon_s)\mp 1}.$$

a. 过渡到积分

对于质点的理想气体，态密度是

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\varepsilon}=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\varepsilon^{\frac{1}{2}}.$$

利用

$$\frac{e}{kT}=\alpha e\equiv x,\quad de=kTdx,\quad A=\alpha\mu=\frac{\mu}{kT}$$

我们得到①

$$\Omega=\pm V(kT)^{\frac{5}{2}}\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\int_0^\infty\ln(1\mp\exp[A-x])\sqrt{x}\,dx.$$

用 $p=-(\partial\Omega/\partial V)_{\mu,T}$，我们将得到 $\Omega=-pV$. 由分部积分，得

$$\pm\int_0^\infty\ln(1\mp\exp[A-x])\frac{2}{3}d(x^{\frac{3}{2}})$$

$$=\pm\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}\ln(1\mp\exp[A-x])\Big|_0^\infty-\frac{2}{3}\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}}\frac{\exp[A-x]dx}{1\mp\exp[A-x]},$$

因此②

$$-\Omega=pV=V(kT)^{\frac{5}{2}}\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{3}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}dx}{\exp[-A+x]\mp1}.$$

此外还有，

$$N=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}(kT)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{\exp[-A+x]\mp1},$$

$$E=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}(kT)^{\frac{5}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}dx}{\exp[-A+x]\mp1}.$$

所以，

$$-\Omega=pV=2E/3,$$

这是对于理想气体的结果.

利用定义

$$F_\mp(A)\equiv\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{\exp[-A+x]\mp1}$$

和

①② 对于玻色-爱因斯坦统计取上面的符号；对费密-狄拉克统计取下面的符号.

$$G_{\mp}(A)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{x^{\frac{3}{2}}dx}{\exp[-A+x]\mp1},$$

我们得到

$$N=V\frac{(2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}F_{\mp}(A),$$

$$E=V\frac{3}{2}\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3}G_{\mp}(A).$$

这里，$A=\mu/kT$ 被认为是可由这两个方程消掉的参数. 由分部积分求得

$$G'_{\mp}(A)=F_{\mp}(A).$$

b. 极限情况

1. 稀薄的费密-狄拉克或玻色-爱因斯坦气体($A\to-\infty$).

$$\frac{1}{\exp[-A+x]\mp1}=\frac{\exp[-|A|-x]}{1\mp\exp[-|A|-x]}$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}(\pm1)^{n-1}\exp[(-|A|-x)n],$$

$$(A<0).$$

用

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\exp[-nx]x^{\frac{1}{2}}dx=\frac{1}{n^{\frac{3}{2}}}$$

和

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\exp[-nx]x^{\frac{3}{2}}dx=\frac{1}{n^{\frac{5}{2}}},$$

对玻色-爱因斯坦情况，我们得到 $A<0$ 时的

$$F_{-}(A)=\sum_{1}^{\infty}\frac{\exp[-|A|n]}{n^{\frac{3}{2}}},$$

$$G_-(A)=\sum_1^\infty \frac{\exp[-|A|n]}{n^{\frac{5}{2}}};$$

而对费密-狄拉克情况，得

$$F_+(A)=\sum_1^\infty (-1)^{n-1}\frac{\exp[-|A|n]}{n^{\frac{3}{2}}},$$

$$G_+(A)=\sum_1^\infty (-1)^{n-1}\frac{\exp[-|A|n]}{n^{\frac{5}{2}}}.$$

对于$|A|\gg 1$，在总和中仅需考虑第一项：

$$N=V\frac{(2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}e^A,$$

$$A=\frac{\mu}{kT}=-\ln\left[\frac{V}{N}\frac{(2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right].$$

这是正常单原子气体的 μ. 最后，由

$$G_-=F_-$$

得

$$E=\frac{3}{2}NkT,\quad -\Omega=pV=NkT.$$

对高级近似，我们得到每摩尔的

$$pV=RT\left(1\mp 2^{-\frac{5}{2}}h^3\frac{L}{V}(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}+\cdots\right).$$

2. 低温时的费密-狄拉克气体($A\to\infty$)．对于$F_+(A)$和$G_+(A)$有下面的渐近级数：

$$F_+(A)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}A^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\pi^2}{8A^2}+\cdots\right),$$

$$G_+(A)=\frac{8}{15\sqrt{\pi}}A^{\frac{5}{2}}\left(1+\frac{5\pi^2}{8A^2}+\cdots\right).$$

证明：

令

$$J=\int_0^\infty\frac{f(x)\mathrm{d}x}{\exp[-A+x]+1},\quad x=A+y,$$

$$f(A+y)=g(y),\quad \int_{-A}^{y}g(y)\mathrm{d}y=G(y).$$

于是,

$$J=\int_{-A}^{\infty}\frac{g(y)\mathrm{d}y}{e^y+1}=\int_{-A}^{\infty}\frac{G'(y)\mathrm{d}y}{e^y+1}$$

$$=\underbrace{\frac{G(y)}{e^y+1}\Big|_{-A}^{\infty}}_{0}+\int_{-A}^{\infty}\frac{G(y)e^y\mathrm{d}y}{(e^y+1)^2}.$$

G 的泰勒级数(具有余项)是

$$G(y)=G(0)+yG'(0)+\frac{1}{2}y^2G''(0)+\cdots.$$

因此

$$\int_{-A}^{\infty}\frac{G(y)e^y}{(e^y+1)^2}\,\mathrm{d}y\simeq G(0)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^y}{(e^y+1)^2}\mathrm{d}y$$

$$+G'(0)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{ye^y\mathrm{d}y}{(e^y+1)^2}+\frac{1}{2}G''(0)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{y^2e^y\mathrm{d}y}{(e^y+1)^2}+\cdots,$$

$$J=G(0)+G''(0)\frac{\pi^2}{6}+\cdots,$$

$$G(0)=\int_{-A}^{0}g(y)\mathrm{d}y=\int_0^A f(x)\mathrm{d}x①,$$

$$G'(0)=f(A),\quad G''(0)=f'(A),\cdots,$$

$$J=\int_0^\infty\frac{f(x)\mathrm{d}x}{\exp[-A+x]+1}=\int_0^A f(x)\mathrm{d}x+\frac{\pi^2}{6}f'(A)+\cdots.$$

由此立即得到上面的论断.

现在,令 $f(x)=f(e/kT)=\varphi(e)$, 并令 $A=\mu/kT$. 于是我们有

① 英译本误为 $\cdots=\int^A f(x)\mathrm{d}x$. ——中译者注

$$\int_0^\infty \frac{\varphi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(-\mu+\varepsilon)/kT]+1}$$

$$\simeq \int_0^\mu \varphi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\varphi'(\mu)+\cdots.$$

在 $T\to 0$ 的极限情况下，左边的积分可由右边的第一项代替，这一项是范围仅延伸到 μ 的一个积分. 函数 φ 对于 N 由 $\varphi(\varepsilon)\sim\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 给出，而对 E 由 $\varphi(\varepsilon)\sim\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ 给出.

零级近似：

$$N=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{3}\mu_0^{\frac{3}{2}},\quad E_0=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{5}\mu_0^{\frac{5}{2}}.$$

零点能量成为

$$E_0=N\frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

对于一级近似，有：

$$N=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{3}\mu^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{\pi^2}{8\mu^2}(kT)^2\right],$$

$$E=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{5}\mu^{\frac{5}{2}}\left[1+\frac{5\pi^2}{8\mu^2}(kT)^2\right]$$

$$=N\frac{3}{5}\mu\left\{1+\frac{\pi^2}{2\mu^2}(kT)^2\right\}.$$

如果我们保持在零级近似中用过的 μ_0 的定义，则得到

$$\mu^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{\pi^2}{8\mu^2}(kT)^2\right]=\mu_0^{\frac{3}{2}}$$

或

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12\mu_0^2}(kT)^2+\cdots\right],$$

$$E=N\frac{3}{5}\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12\mu_0^2}(kT)^2+\cdots\right],$$

$$c_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_N N\frac{\pi^2}{2\mu_0}k^2T.$$

对于熵，我们有：

$$S=\frac{E-F}{T}=\frac{E-\mu N+pV}{T}=\frac{\frac{5}{2}E-\mu N}{T}$$

$$=N\frac{\pi^2}{2\mu_0}k^2T(\text{能斯脱定理}).$$

应用于电子气：为了考虑电子自旋，我们可把气体看作具有相反自旋方向的二组元气体的混合物．在没有外力时，每种气体含有 $N/2$ 个分子．所以，若以 $N/2$ 代替 N，以 $E/2$ 代替 E，那末上述公式都是有效的．当 $\mu_0\gg kT$ 时，我们得到

$$E_0=N\frac{3}{5}\mu_0,$$

$$N=2V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{3}\mu_0^{\frac{3}{2}}.$$

在有外磁场的情况，有一附加能量 μ_BH，此处 $\mu_B=e\hbar/(2mc)$ 是玻尔磁子．让我们用脚标 1 和 2 分别表示自旋平行于 $\boldsymbol{H}$ 和反平行于 $\boldsymbol{H}$ 的情况．平衡条件是

$$\mu_1-\mu_BH=\mu_2+\mu_BH.$$

这个方程和方程

$$N=V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\left(\frac{2}{3}\mu_1^{\frac{3}{2}}+\frac{2}{3}\mu_2^{\frac{3}{2}}\right)$$

一起确定 μ_1 和 μ_2．此外，我们有

$$\overline{M}=\mu_B(N_1-N_2)=\mu_BV\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2}{3}\left(\mu_1^{\frac{3}{2}}-\mu_2^{\frac{3}{2}}\right).$$

对于 $\mu_BH\ll\mu_0$，我们有

$$\mu_1^{\frac{3}{2}}-\mu_2^{\frac{3}{2}}\simeq\frac{3}{2}\mu_0^{\frac{1}{2}}(\mu_1-\mu_2).$$

于是

$$\overline{M}=2H\mu_B^2V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\ \mu_0^{\frac{1}{2}}.$$

这是一种弱的与温度无关的顺磁性.（这个结果只是定性的,因为忽略了电子间的力.）叠加在这个顺磁性上的是强度为 $\overline{M}/3$ 的轨道反磁性[A-8].

3. 玻色-爱因斯坦气体. 简并. 在第一种极限情况中给出的级数对玻色-爱因斯坦气体来说总是收敛的.特别是对于 $A=0$,其值是 $F(0)=2.615$ 和 $G(0)=1.34$. 因此

$$N_0=\frac{V}{h^3}\ (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\cdot 2.615=N_{\max},$$

$$E_0=\frac{3}{2}N_0kT\frac{1.34}{2.615},$$

$$S_0=\frac{5}{2}kN_0\ \frac{1.34}{2.615}.$$

就是说,对于固定的 V 和 T,有一个能在气体中存在的粒子数的极大值. 如果我们试图增加更多的粒子,那末, 依照爱因斯坦,就发生下面的情况: 分子进入凝聚态($\varepsilon=0$, $s=0$, $p=0$, $E=0$, 所以 $\mu=0$),而且在某种意义上构成与第一相平衡的第二相, 因对两者 $\mu=0$.

人们可能反对,因为对 $A=0$ 用积分代替求和已不再正确. 如果计算是用求和完成的,则得不到这个有限的 N_0,因为对于 $\mu=0$ 函数在 $\varepsilon=0$ 处是奇异的:

$$\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp[\varepsilon/kT]-1}=O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right).$$

结果取决于容器的型式. 如果容器足够大, 则上述理论实质上仍然是正确的.

补充书目

第一章

L. BOLZMAN, *Uorlesungen üder Gastheorie* (Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1895).

P. EHRENFEST and T. EHRENFEST, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffasung in der Mechanik.* article in *Encyklopödie d. mathematischen Wissenschaften,* IV 2, II, Heft 6(B. G. Teubner, Leipzig, 1912); 重印于 *Collected Scintific Papers* (*Interscience,* New York, 1959); 英译本: *The Conceptual Foundations of the statistical Approach in Mechanics* (Gornell University Press, Ithaca, 1959).

S. CHAPMAN and T. G. COWLING, *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*(University Press, Cambridge, 1952).

第二章

J. W. GIBBS, *Elementary Principles in Statistical Mechanics Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics* (Scribner, New York, 1902; 重印: Dover, New York, 1960).

A. EINSTEIN, Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, *Ann. Physik* **11**, 170(1903).

第三章

G. L. DE HAAS and H. A. LORENTZ, *Die Brown'sche Bewegung und einige verwandlte Erscheinungen*(Vieweg, Braunschweig, 1913).

第四章

M. PLANCK, *The Theory of Heat Radiation,* 英译本 (Blakiston's, Philadelphia, 1914).

一般参考文献

R. P. FEYNMAN, *Statistical Mechanics: A Set of Lectures,*

(*Benjamin, Reading*, 1972)[①].

R. H. FOWLER, *Statistical Mechanics* (University Press, Cambridge, 1955).

D. TER HAAR, *Elements of Statistical Mechanics* (*Rinehart, New York*, 1954)[②].

K. HUANG (黄克逊), *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1963)[③].

P. JORDAN, *Statistische Mechanik auf quanten theoretischer Grundlage* (Vieweg, Braunschweig, 1933).

R. KUBO, *Statistical Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1965)[④].

L. D. LANDAU 和 E. M. LIFSHITZ, *Statistical Physics*, 英译本 (Addison-Wesley, Reading, 1958).

E. SCHRÖDINGER, Statistical Thermodynamics (University Press, Cambridge, 1952)[⑤].

R. C. TOLMAN, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press, London, 1938).

①④⑤ 系中译校对时添入.

②③ 为英译时添入.

附录　英译本编者评注

[A-1](§4, b, §5,). 玻耳兹曼方程通常写成

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}$$

式中

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot \boldsymbol{v}+\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\cdot \boldsymbol{K}/m$$

是运动项,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=\iint \mathrm{d}^3V\mathrm{d}^2\lambda[f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{V}')-f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{V})]wq$$

是碰撞项. 存在有两个明显不同的重要情形, 其中碰撞项可略而不计.

1. 局部平衡: $(\partial f/\partial t)_{碰撞}=0$. 由定义, 局部平衡分布消除了碰撞项. 这意味着方程[4.4]必定成立. 于是这个方程以及方程[4.4a], [4.7a], [4.7b]不因令 f 与 $\boldsymbol{x}$, t 有关并计入势能 $E_{势}$ 而改变. 所以, 局部平衡分布的最一般形式是

$$f_L(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)=A\exp\left\{-\beta(\boldsymbol{x},t)\left[\frac{m}{2}v^2+E_{势}(\boldsymbol{x},\ t)-m\boldsymbol{v}\cdot \boldsymbol{c}(\boldsymbol{x},t)\right]\right\},$$

式中 A 的任何$(\boldsymbol{x},t)$的依存关系都可吸收到$E_{势}$中, 因此它也可与时间有关. 函数 $\beta^{-1}(\boldsymbol{x},t)=kT(\boldsymbol{x},t)$(其中 k 是玻耳兹曼常数)定义一局部温度 $T(\boldsymbol{x},\ t)$, 而 $\boldsymbol{c}(\boldsymbol{x},t)$是局部漂移. 分布 f_L 是由碰撞项恰当地(意即涉及的频率比碰撞频率小)描述碰撞的那种条件所限制. 此外, 它必须满足玻耳兹曼方程, 现在则约化为运动学方程

$$\frac{\mathrm{d}f_L}{\mathrm{d}t}=0.$$

稳定分布是 f_L 的一种特殊情况, 因为 $\partial f/\partial t=0$ 意味着 $\mathrm{d}\mathscr{E}/\mathrm{d}t=0$, 从而再一次$(\partial f/\partial t)_{碰撞}=0$. 可是, 现在玻耳兹曼方程为

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot \boldsymbol{v}+\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\cdot \boldsymbol{K}/m=0,$$

这意味着, $E_{势}$ 与时间无关, 并且 $\beta=2\alpha/m=$常量; $\boldsymbol{c}=\boldsymbol{c}^0+\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{x}$ 垂直于

$K=-\partial E_{势}/\partial x$、并且 c^0 = 常量，ω = 常量.

2. 高频极限：$|\partial f/\partial t|\gg|(\partial f/\partial t)_{碰撞}|$. 玻耳兹曼方程又简化成 $df/dt=0$. 这个方程的高频解称为无碰撞分布. 这种情况对于高密度的费密液体，特别是电子等离子体具有重要意义. 可是，由于粒子间的力很强，必须把与分布有关的项 $d^3v'\varphi(v,v')f(v',x,t)$ 包括在势能内，这一项在无碰撞玻耳兹曼方程中产生所谓符拉索夫(Vlasov) 项及集体运动模（等离子体激元，零声——plasmon, zero sound）.

对输运过程（见 § 5 ）经常用到的碰撞项的一种近似是碰撞时间近似，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=-(f-f_0)/\tau,$$

式中 $f_0=A\exp[-\alpha(v-c)^2]$ 是稳定分布. 如果 $f-f_0$ 按照 $\exp[-i\omega t]$ 振荡，并且系统被一弱外力 $K=K_{外}$ 所扰动，那么到 $K_{外}$ 的最低阶，玻耳兹曼方程的解变为

$$f=\left\{1+\frac{\tau}{1-i\omega t}\,\frac{2\alpha}{m}u\cdot K_{外}\right\}f_0,$$

式中 $u=v-c$. 注意，根据代换

$$\frac{2\alpha}{m}K_{外}\longrightarrow\frac{m}{2}u^2\frac{1}{kT^2}\frac{\partial T}{\partial x},$$

其中 $2\alpha/m=1/(kT)$，温度梯度可视为外力. 对于 $\omega=0$，上述 f 就变为§ 5b 给出的表达式的特殊情况.

频率范围 $\omega\tau\ll1$ 称为流体动力畴(The hydrodynamics domain)；$\omega\tau\gg1$ 称为无碰撞畴(The collisionless domain).

[A-2] (§ 9a). 用近代计算机已有可能计算这样的时间平均值，从而原则上有可能"由实验"验证各态历经假说. 例如，见 A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A 405(1964)；L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98(1967).

[A-3] (§9b, §11b, §13f). 不难根据牛顿方程和在 § 16, § 17, § 18 中导出的布朗运动公式 $\overline{q^2}=2Dt$ 得到维里定理

$$2N\bar{E}_{动}\quad(V^{外}+V^{内})=N\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{q^2}=0.$$

这里

$$V^{外}=-\sum_i q_i\cdot F_i^{外}=\oint pq\cdot dS=3pV$$

是由作用于壁上的力所引起的外维里．对于有心两体力

$$F_i^{内}=-\sum_{k\neq i}\frac{q_i-q_k}{r_{ik}}U'(r_{ik});\ r_{ik}=|q_i-q_k|,$$

故内维里是

$$V^{内}=-\sum_i q_i\cdot F_i^{内}=\frac{1}{2}\sum_{i,k\neq i}r_{ik}U'(r_{ik})$$

$$=\frac{N^2}{2}\frac{1}{V}\int_\sigma^\infty rU'(r)4\pi r^2\mathrm{d}r=\frac{3}{V}A(T).$$

假定 $r\to\infty$ 时，$U(r)$ 较之 r^{-3} 更快地趋于零，则由分部积分可得每摩尔

$$\overline{A(T)}=-\frac{2\pi}{3}L^2\sigma^3\overline{U(\sigma)}-\frac{L^2}{2}\int_\sigma^\infty U(r)4\pi r^2\mathrm{d}r.$$

于是由定义 $U(\sigma)=0$（见图 13.3），但对径向运动应用维里定理和均分定理（§ 9b）给出

$$\overline{U(\sigma)}=-\overline{rU'(r)}=2\,\bar{E}_{动}^{径向}=kT.$$

同 $\bar{E}_{动}=\frac{3}{2}kT$ 一起，立即得到（§ 13f）的表达式．

[A-4]（§ 14）．函数 F,F_1 和 F_2 都是相同的，因为均匀性意味着哈密顿量是对相同的 1，2 等粒子哈密顿量的各自的粒子数 N,N_1 和 N_2 求和．

[A-5]（§ 14）．在相变附近就不是这种情况，相变处涨落的第 k 个傅里叶分量 $\overline{(\Delta N_{1k})^2}$ 的形式是

$$\overline{(\Delta N_{1k})^2}=\frac{常量}{(\xi^{-2}+k^2)^{1-\eta/2}}.$$

这里

$$\xi(T)=\frac{常量}{|T-T_c|^\nu}$$

是关联长度，而 T_c 是转变温度．虽然经典理论［奥尔恩斯坦(Ornstein)-则尼克 (Zernike)］给出临界指数 $\nu=0.5$，$\eta=0$，实验事实却倾向于这些参量的稍大的值．详见，例如 H. E. Stanley, *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, New York, 1971)．

[A-6]（§ 20f）．普朗克于 1911 年有点勉强地引入的零点能量的意义，在旧的德布罗意-索末非量子论时代是一个讨论得很多的问题．泡利于 20 年代初期在汉堡和奥托·斯特恩广泛地讨论过这个问题．斯特恩计算过（但

从未发表)氖的同位素 20 和 22 间的蒸气压强差. 没有零点能量, 这个压差就会大到能够容易分离同位素的地步, 但实际上并非如此.

另一方面, 泡利计算过 (但也未发表) 辐射的零点能量并得到这样的结论, 它的引力效应会是那样大, 以致宇宙的半径"连月球都不能达到"(短波波长在经典电子半径处截止).

关于这个问题详见 C. P. Enz 和 A. Thellung, *Helv. Phys. Acta.* **33**, 839(1960).

[A-7](§21, §23). 令§21的辐射腔的绝热压缩是由以速度 v 运动的活塞产生的. 于是, 频率为 ν 的光子, 以 θ 角射到活塞上时, 将以由下列多普勒频移公式所确定的频率 ν' 被反射,

$$\nu'=\nu\left(1+\frac{2v}{c}\cos\theta\right).$$

由辐射压强 $p=I_\nu(2/c)\cos\theta$(I_ν 是辐射强度)在压缩的时间间隔 δt 内所作的功, 每单位表面是

$$pv\delta t=I_\nu\frac{2v}{c}\cos\theta\delta t=(I'_{\nu'}-I_\nu)\delta t.$$

由此可得

$$I'_{\nu'}=I_\nu\left(1+\frac{2v}{c}\cos\theta\right),$$

从而

$$\frac{I'_{\nu'}}{\nu'}=\frac{I_\nu}{\nu}.$$

但 E_ν 正比于 I_ν, 这就证明了§21所引的关系式.

对于§23的粒子来说, 由于是吸收而不是反射, 多普勒频移公式并不包含因子 2. 但在其它情况, 情形是一样的, 因为假定粒子在系统 K 中缓慢地运动, 因此转换到 K' 是绝热的, 即不诱发轫致光子. 所以§21的关系式 $E_\nu/\nu=E'_{\nu'}/\nu'$ 在这里也成立. 用§19的表达式

$$\bar{E}_\nu=\frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu,$$

立即得到§23所引的关系.

[A-8](§24*b*). 对 $\overline{M}$ 导出的公式称为泡利顺磁性; 见 W. Pauli: *Z. Physik* **41**, 81(1926). 由电子的拉莫尔进动产生的数值为 $-\frac{1}{3}\overline{M}$ 的轨道反磁

性称为朗道(Ландау)反磁性；见 L. D. Landau, *Z. Physik* **64**, 629(1930).

在实际固体中，电子在能带中运动，而且公式也改进了. 单能带电子的反磁性由 R. E. 派尔斯(Peierls)计算过，*Z. Physik* **80**, 763(1933). 多能带情况相当复杂. 详细评论见 C. P. Enz, 在 *Semiconductors* 中的文章, Varenna Summer School 1961, edited by R. A. Smith(Academic Press, New York and London, 1963), p. 458.

索　　引

(汉-英)

一　划

二　划

三　划

四　划

五　划

六 划

①, ②英译本误为 Principle. ——中译者注

七　划

八 划

九 划

十　划

十 一 划

十 二 划

十 三 划

十 四 划

十 五 划

十 六 划